

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 1 月 9 日 (09.01.2003)

PCT

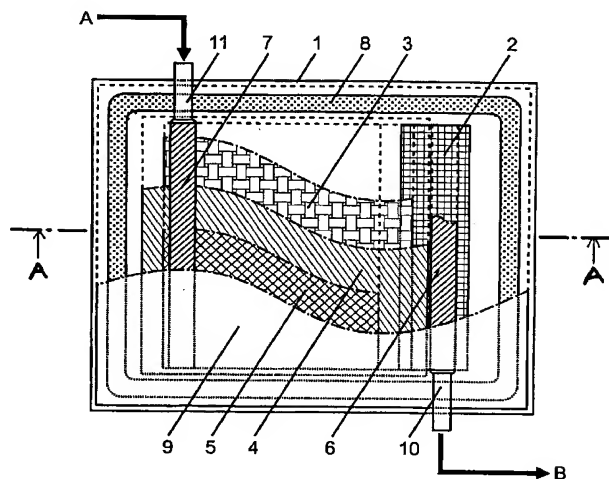
(10) 国際公開番号  
WO 03/002661 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 63/00, (72) 発明者; および  
C08G 59/24, 59/42, C08J 5/24 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大背戸 浩樹  
(OOSEDO, Hiroki) [JP/JP]; 〒791-3120 愛媛県 伊予郡  
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/06423 松前町大字筒井 1 4 5 6 東レ瀬戸寮 Ehime (JP). 田中  
(22) 国際出願日: 2002 年 6 月 26 日 (26.06.2002) 剛 (TANAKA, Go) [JP/JP]; 〒791-3120 愛媛県 伊予郡 松  
(25) 国際出願の言語: 日本語 前町大字筒井 1 4 5 1 東レアパート 9-10 Ehime  
(26) 国際公開の言語: 日本語 (JP). 河内 真二 (KOUCHI, Shinji) [JP/JP]; 〒790-0965  
愛媛県 松山市 祇園町 1-12 アリスト立花 201 号  
Ehime (JP). 村井 彰児 (MURAI, Shoji) [JP/JP]; 〒791-  
3120 愛媛県 伊予郡 松前町大字筒井 1 4 5 6 東レ瀬  
戸寮 Ehime (JP).
- (30) 優先権データ: (74) 代理人: 佐藤 謙二 (SATO, Kenji); 〒520-8558 滋賀県 大  
特願2001-195974 2001 年 6 月 28 日 (28.06.2001) JP 津市 園山 1 丁目 1 番 1 号 株式会社東レアイ・ピー・  
特願2001-265437 2001 年 9 月 3 日 (03.09.2001) JP イー 滋賀支所内 Shiga (JP).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式 (81) 指定国 (国内): AU, CA, JP, KR, US.  
会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒103-8666 (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
東京都 中央区 日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP). DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

[続葉有]

(54) Title: EPOXY RESIN COMPOSITION EXCELLENT IN WEATHER RESISTANCE AND FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIALS

(54) 発明の名称: 耐候性に優れたエポキシ樹脂組成物および繊維強化複合材料



(57) Abstract: An epoxy resin composition which comprises the following components (A) to (C) as the essential components and in which the amount of the component (A) is 70 to 100 wt% based on the whole of the constituent epoxy resins and the amount of the component (B) is 70 to 100 wt% based on the whole of the constituent carboxylic anhydrides: (A) an epoxy resin which does not contain any aromatic ring or amino nitrogen and bears a cycloalkane or cyclohexene ring, (B) a carboxylic anhydride not having any aromatic ring, and (C) an ultraviolet absorber. By taking the above constitution, the invention provides an epoxy resin composition being excellent in weather resistance and giving cured articles excellent in mechanical characteristics, and fiber-reinforced composite materials excellent in mechanical characteristics and weather resistance.

[続葉有]



WO 03/002661 A1



添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:

本願発明は、少なくとも、下記の構成要素（A）～（C）を含みかつ構成要素（A）が全エポキシ樹脂の70～100重量%であり、構成要素（B）が全カルボン酸無水物の70～100重量%であるエポキシ樹脂組成物に係る。

（A）芳香環およびアミン性窒素を含まず、シクロアルカン環またはシクロヘキセン環を有するエポキシ樹脂

（B）芳香環を含まないカルボン酸無水物

（C）紫外線吸収剤

本願発明はかかる構成によって、その硬化物が機械特性に優れ、かつ耐候性に優れるエポキシ樹脂組成物、および機械特性および耐候性に優れる繊維強化複合材料を提供することができる。

## 明 細 書

## 耐候性に優れたエポキシ樹脂組成物および繊維強化複合材料

## 5 技術分野

本発明は、例えば複合材料用マトリックス樹脂、注型樹脂、塗料、接着剤などの用途に適する機械的特性と耐候性に優れたエポキシ樹脂組成物等に関し、さらに、航空機部材、自動車部材、船舶部材、スポーツ用具部材などに好適に用いられる、耐候性に優れた繊維強化複合材料に関する。

10

## 従来の技術

従来より、強化繊維とマトリックス樹脂からなる繊維強化複合材（FRP）は、軽量でありながら、強度や剛性や耐衝撃性などの機械物性に優れるため、航空機部材、自動車部材、船舶部材、スポーツ用具部材などの数多くの分野に応用されてきた。

15

繊維強化複合材料のマトリックス樹脂としては、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂、シアネート樹脂、ビスマレイミド樹脂などの熱硬化性樹脂が用いられることが多く、特に比較的高い性能が要求される分野ではエポキシ樹脂が最もよく用いられる。

20

エポキシ樹脂は代表的な熱硬化性樹脂であり、その硬化物は、曲げ弾性率および引張伸度等の機械物性が優れること、耐熱性が優れること、耐薬品性が優れること、硬化収縮が小さいことなどの理由で、複合材料用マトリックス樹脂以外にも、注型樹脂、塗料、接着剤、半導体封止材など多くの分野で広く用いられている。

25

しかし、エポキシ樹脂に代表される先に挙げた複合材料のマトリックス樹脂として多く用いられる熱硬化性樹脂（硬化物）は光、特に紫外線に対して不安定で、容易に光酸化をうけ、変色、光沢低下、機械物性の低下をきたすため、耐候性に乏しい。そのため、戸外など紫外線を浴びる環境下で、無塗装で、あるいは透明塗装をして使用する用途には適用困難であった。

ところが、繊維強化複合材は、機械物性に優れるばかりではなく、透明のあるマトリックス樹脂を用いた場合は、強化繊維の色や形態（例えば織物組織など）が外部から見え、意匠性においても価値があることが以前より注目されている。そのため、無塗装で、あるいは透明塗装を施して意匠性を備えた構造材料として

5 用いたいと希望されていた。

しかし、従来の熱硬化性樹脂を用いた場合は、光紫外線による着色が意匠性を大きく損なうため、問題になっていた。実際に、自動車の外板や空力部材に透明塗装を施した繊維強化複合材料を用いた例はあるが、比較的短期間で変色するという欠点を有していた。

10 ところで機械物性は十分ではないが、耐候性に優れるアクリル樹脂（熱可塑性樹脂）をマトリックス樹脂として用いた繊維強化複合材は、自動車内装用の意匠材としてすでに実用化されている["Carbon fiber in Japanese Cars", High-Performance Composites, vol.7, issue 3, p.17(1999)]。しかし、アクリル樹脂は、耐候性には優れるものの、弾性率が低く複合材料の機械物性（特に圧縮強度、曲げ

15 強度）が不十分になること、熱可塑性樹脂であるため、強化繊維含有率の高い繊維強化複合材料の製造には適していないことから、純粋な意匠材としてとしか用いることができなかった。

機械物性と耐候性を両立した繊維強化複合材料を得る方法として、日本公開特許公報特開2002-105789に、表層近傍に耐候性に優れるマトリックス樹脂を用い、

20 残りの部分に機械物性に優れるマトリックス樹脂を用いる方法が開示されている。しかし、この方法は、製造工程がやや複雑になるという欠点があり、単一のマトリックス樹脂で同様の性能が得られる方法が望まれていた。

さらに、エポキシ樹脂は、複合材料のマトリックス樹脂以外にも塗料、接着剤など耐候性が望まれる重要な用途があり、耐候性の高いエポキシ樹脂が望まれて

25 いた。

プラスチックの分野では、一般的に耐候性改良のためには、ベンゾトリアゾール誘導体や、ベンゾフェノン誘導体などの紫外線吸収剤の添加が行われている。ところが、典型的なエポキシ樹脂は、紫外線吸収剤の添加が無効で、むしろ色の変化が大きくなる場合さえあった。そのため、プラスチックの耐候性改良の一般

的な手法でありながら、エポキシ樹脂の分野では、紫外線吸収剤添加の検討はほとんど行われておらず、エポキシ樹脂と紫外線吸収剤の有効な組み合わせについての知見はほとんど存在しなかった。

5 紫外線吸収剤を添加しないエポキシ樹脂について耐候性を改良する試みはいくつか行われている。

「入門エポキシ樹脂」（室井宗一、石村秀和著、高分子刊行会、1988年）52ページには、ドデカヒドロビスフェノールAジグリシジルエーテルとエポメートB-002（変性アミン系）からなる組成物が開示されており、その硬化物の光照射後の光沢保持率が優れることが開示されている。

10 また、日本公開特許公報特開2000-143939には、ドデカヒドロビスフェノールAジグリシジルエーテル、脂環式エポキシ樹脂とカルボン酸無水物またはカチオン重合開始剤からなる組成物が開示されており、その硬化物の光照射後の光沢保持率が優れることが開示されている。

15 しかし、これらの樹脂組成物の硬化物は、光沢保持に関しては、通常のエポキシ樹脂硬化物と比べると格段に改良された耐候性を示しているが、その耐候性は他の耐候性のプラスチック、たとえばアクリル樹脂のレベルには及ばないものであった。また、これらの公知例では、色の変化に関する記述はなく、紫外線吸収剤の配合に関する記述もない。

20 本発明は、機械物性にすぐれ、かつ耐候性にも優れる、特に光照射後の色の変化の小さい、エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。さらに本発明は、単一の熱硬化性樹脂を用い、機械物性にすぐれ、かつ耐候性にも優れ、特に光照射後の色の変化の小さい、強化繊維の組織にもとづく意匠性を備えた繊維強化複合材料を提供することを目的とする

## 25 発明の開示

発明者らは、エポキシ樹脂と硬化剤の特定の組合せが、その組合せ自体は公知であり、広く実用されているにもかかわらず、一般のエポキシ樹脂とは異なり紫外線吸収剤の添加により著しく耐候性が向上する、なかんずく光照射後の色の変化が小さくなる例外的な性質を有することを発見し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、下記の構成要素（Ａ）～（Ｃ）を含みかつ構成要素（Ａ）が全エポキシ樹脂の７０～１００重量％であり、構成要素（Ｂ）が全カルボン酸無水物の７０～１００重量％であるエポキシ樹脂組成物に係る。

（Ａ）芳香環およびアミン性窒素を含まず、シクロアルカン環またはシクロヘキ

5 セン環を有するエポキシ樹脂

（Ｂ）芳香環を含まないカルボン酸無水物

（Ｃ）紫外線吸収剤

また、本発明のエポキシ樹脂硬化物は、上記エポキシ樹脂組成物を硬化して得られるものであり、本発明の繊維強化複合材料は、強化繊維に上記エポキシ樹脂

10 硬化物をマトリックス樹脂として含むものである。

さらに本発明の繊維強化複合材料は、強化繊維と単一の熱硬化性マトリックス樹脂からなり、無塗装状態でサンシャインカーボンアーク灯による１５００時間促進耐候性試験を行ったときの色差 $\Delta E^*ab$ が４以下であることを特徴とする。

## 15 図面の簡単な説明

図１：実施例１３における繊維強化複合材製造装置の一部破断部を有する平面図である。

図２：図１の製造装置の断面図である。

図３：実施例１４に用いた金型の平面図である。

20 図４：実施例１４における強化繊維、副資材の配置の図である。

### 符号の説明

- |    |   |              |
|----|---|--------------|
|    | 1 | アルミニウム板      |
|    | 2 | ガラス繊維織物      |
|    | 3 | 炭素繊維織物       |
| 25 | 4 | ポリエステルタフタ    |
|    | 5 | プラスチック製メッシュ  |
|    | 6 | アルミニウム製チャンネル |
|    | 7 | アルミニウム製チャンネル |
|    | 8 | シリコーンシーラント   |

- 9 ナイロン製フィルム
- 10 ポリエチレン製チューブ
- 11 ポリエチレン製チューブ
- A 樹脂容器への接続路
- 5 B 真空ポンプへの接続路
- 12 鉄製金型
- 13 注入口
- 14 ランナー
- 15 製品面
- 10 16 ランナー
- 17 排出口
- 18 シリコーンシーラント
- 19 強化繊維基材（炭素繊維織物）
- 20 ピールプライ
- 15 21 樹脂拡散媒体（ポリプロピレン製メッシュ）
- 22 ナイロン製フィルム

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明において、エポキシ樹脂とは、分子内に複数のオキシラン環を有する化合物を意味する。また、エポキシ樹脂組成物とは、上記エポキシ樹脂を含む未硬化の組成物を意味する。

ところで、従来のエポキシ樹脂組成物には、ビスフェノール A グリジジルエーテルに代表される芳香環を含むエポキシ樹脂が硬化物の機械特性や耐熱性が優れるため多用されていた。また、ビス(4-ジグリシジルアミノフェニル)メタンや1,3-ビス(グリシジルアミノメチル)シクロヘキサンのごとくアミン性窒素原子を含むエポキシ樹脂が耐熱性や機械特性をさらに高めるためにしばしば配合されていた。しかし、これらのエポキシ樹脂に由来する構造、すなわち芳香環あるいは3級アミン構造、はいずれも光酸化を受けやすく、さらに芳香環は紫外線に対する吸光度が大きいため、一般的には、芳香環とアミン性窒素原子の少なくとも一方を含

むエポキシ樹脂の含有量は少ないほうが好ましく、含有しないことがさらに好ましい。具体的には、芳香環とアミン性窒素原子の少なくとも一方を含むエポキシ樹脂の含有量は、エポキシ樹脂組成物中3重量%以下であることが好ましく、1重量%以下であることがさらに好ましい。

- 5       ところが、芳香環およびアミン性窒素原子を含まないエポキシ樹脂に由来する構造は、光酸化を受けにくい。芳香環やアミン性窒素原子なしに機械特性や耐熱性を実現するためには、シクロアルカン環（具体的にはシクロヘキサン環、シクロペンタン環など）またはシクロアルケン環（具体的にはシクロヘキセン環など）を分子内に含むエポキシ樹脂を用いる必要がある。かかる理由で本発明のエポキシ樹脂組成物には、必須の構成要素（A）として、芳香環およびアミン性窒素原子を含まず、シクロアルカン環またはシクロアルケン環を有するエポキシ樹脂を含むものであることが必要である。なお、構成要素（A）は、単独の化合物であっても複数の化合物の混合物であってもよい。
- 10       構成要素（A）として用いられるエポキシ樹脂は、例えば以下の3種が代表的なものである。

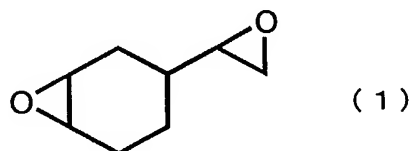
（A-1）1,2-エポキシシクロヘキサン環または1,2-エポキシシクロペンタン環を有するエポキシ樹脂（いわゆる脂環式エポキシ樹脂）

（A-2）シクロアルカン環またはシクロアルケン環を有する脂肪族ポリオールのグリシジルエーテル

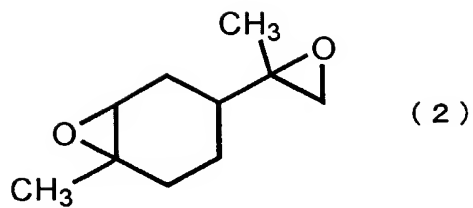
- 20       （A-3）シクロアルカン環またはシクロアルケン環を有する脂肪族ポリカルボン酸のグリシジルエステル

これらはいずれも好ましく用いられるが、中でも（A-1）類のエポキシ樹脂は、硬化物の機械特性や耐熱性を高めるために最も有効であり、構成要素（A）中の50～100重量%を（A-1）類のエポキシ樹脂が占めることが好ましい。

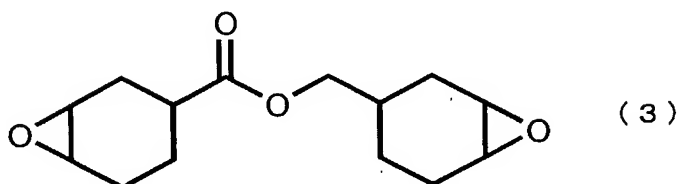
- 25       （A-1）類に属するエポキシ樹脂の具体例としては、それぞれ下記に示す4-ビニルシクロヘキセンジオキシド（式1）、



ジペンテンジオキシド（式 2）、

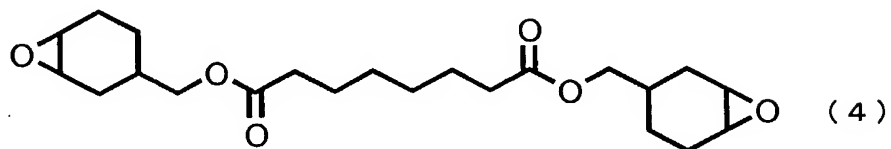


3,4-エポキシシクロヘキサノカルボン酸3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（式 3）、

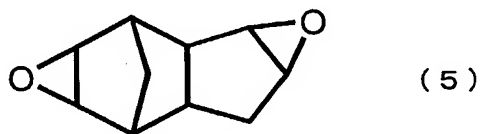


5

アジピン酸ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)（式 4）、

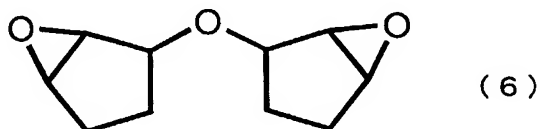


ジシクロペンタジエンジオキシド（式 5）、

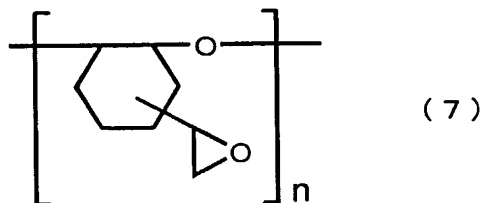


10

ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル（式 6）、

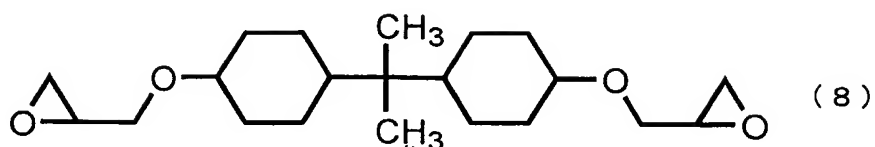


4-ビニルシクロヘキセンジオキシドのオリゴマー（式 7）が挙げられる。

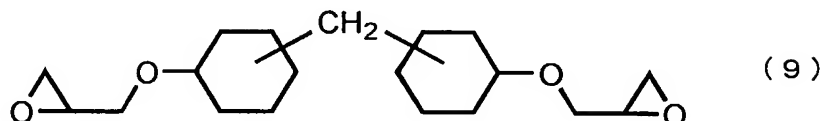


（A-2）類に属するエポキシ樹脂の具体例としては、下記式に示すドデカヒ

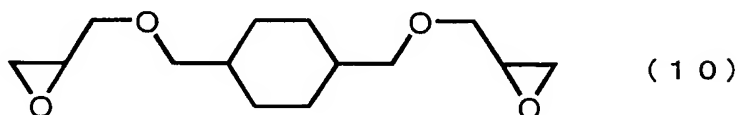
ドロビスフェノールAジグリシジルエーテル（式8）、



ドデカヒドロビスフェノールFジグリシジルエーテル（式9）、

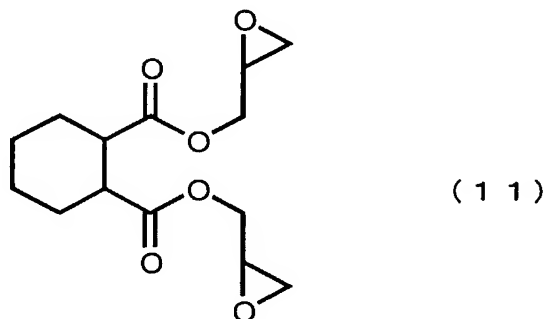


5 1,4-シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル（式10）

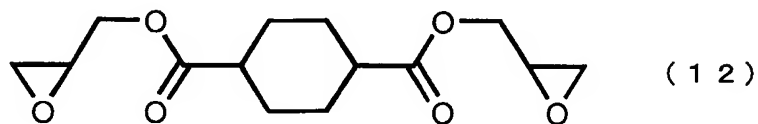


が挙げられる。

（A-3）類に属するエポキシ樹脂の具体例としては、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル（式11）、



ヘキサヒドロテレフタル酸ジグリシジルエステル（式12）、



ダイマー酸ジグリシジルエステルが挙げられる。

本発明のエポキシ樹脂組成物には、任意の成分として、芳香環、アミン性窒素原子、シクロアルカン環、シクロアルケン環のいずれも含まないエポキシ樹脂を含有しても良い。このようなエポキシ樹脂の具体例としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタ

ンジオールグリシジルエーテル1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、1,4-ビス(2-オキシラ  
5 ニル)ブタンを挙げることができる。

また、本発明のエポキシ樹脂組成物には、任意の成分として、芳香環、アミン性窒素原子のいずれも含まないモノエポキシ化合物（1個のオキシラン環のみを含むエポキシ化合物）を含有してもよい。このようなエポキシ化合物の具体例として  
10 は、4-tert-ブチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、1-ブテンオキシド、1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサンなどを挙げることができる。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、上述のように構成要素（A）以外のエポキシ化合物を含むことができるが、組成物に含まれる全エポキシ化合物中70～100重量%を構成要素（A）が占めることが好ましい。したがって、上述した任意成分の全エポキシ化合物中に占める割合は、残りの30～0重量パーセントの範囲内ということになる。組成物に含まれる全エポキシ化合物中90～100重量%を構成要素（A）が占めると、さらに好ましい。  
15

（A-2）類を含むグリシジルエーテル型エポキシ化合物、および（A-3）類を含むグリシジレステル型エポキシ化合物は、炭素塩素結合を持つ不純物、具体的には3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルエーテル、2,3-ジクロロプロピルエー  
20 テル、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルエステル、2,3-ジクロロプロピルエステル等を含む場合がある。炭素塩素結合は周知のとおり光に敏感な結合であり、これらの不純物をできるだけ含まないものを用いることが好ましい。一方（A-1）類のエポキシ樹脂は、炭素塩素結合を持つ不純分をほとんど含まないため、この点でも好ましい。

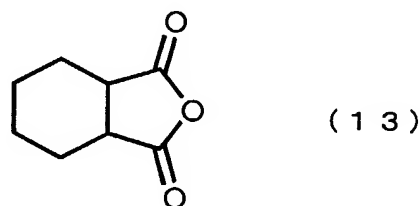
25 このような炭素塩素結合をなす塩素原子を加水分解性塩素と称するが、本発明においては、高純度の原料を選択することにより、組成物中に存在する加水分解性塩素を1000ppm以下にすることが好ましい。

エポキシ樹脂の硬化剤としては、ポリアミン、ポリフェノール、ポリメルカプタン、カルボン酸無水物が一般的である。

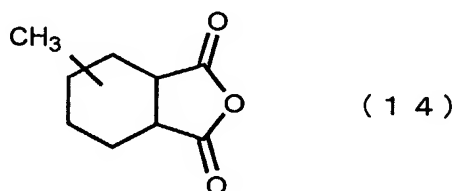
ところが、ポリアミンは酸化されやすいアミン性窒素原子を含み、ポリフェノールは芳香族化合物の中でも特に酸化されやすいフェニルエーテル構造を硬化物にもたらし、ポリメルカプタンは酸化されやすいスルフィド結合を硬化物にもたすため、耐候性に関してはいずれも不利である。

- 5 一般には芳香環を有するカルボン酸無水物も芳香環を含まないカルボン酸無水物もエポキシ樹脂の硬化剤として用いられるが、芳香環を含むカルボン酸無水物を用いると硬化物の紫外線に対する吸光度が大きくなるため耐候性に悪影響があり、芳香環を含まないカルボン酸無水物だと問題ない。理論的には、カルボン酸無水物にアミン性窒素原子が含まれると耐候性に悪影響があると予想されるが、
- 10 エポキシ樹脂の硬化剤として通常使用されているカルボン酸無水物は窒素原子を含まないため、ここでは問題にならない。したがって、本発明のエポキシ樹脂組成物には構成要素（B）の芳香環を含まないカルボン酸無水物を硬化剤として用いることが必要である。

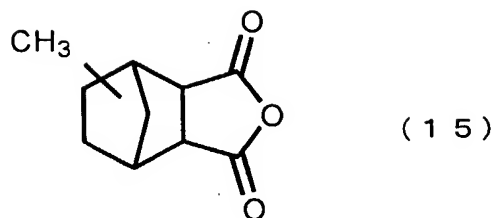
- さらに、エポキシ樹脂の場合と同様に、硬化物の耐熱性や機械的物性を高める
- 15 ためには、シクロアルカン環またはシクロアルケン環を有するカルボン酸無水物を用いることが有効である。このようなシクロアルカン環を有するカルボン酸無水物の具体例としては、ヘキサヒドロ無水フタル酸（式 13）、



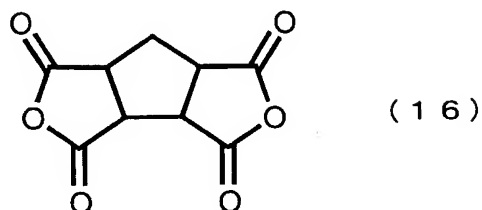
メチルヘキサヒドロ無水フタル酸（式 14）、



20 メチルジヒドロ無水ナジック酸（式 15）、

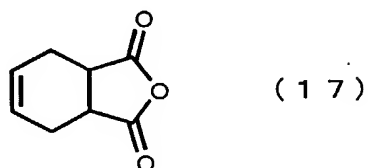


シクロペンタンテトラカルボン酸ジアンヒドリド (式16)

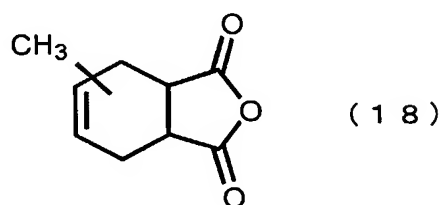


が挙げられる。

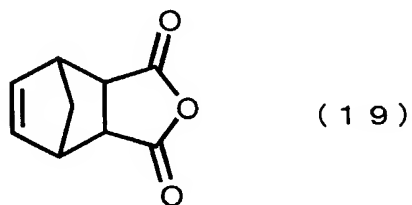
- 5 シクロアルケン環を有するカルボン酸無水物の具体例としては、1,2,3,6-テトラヒドロ無水フタル酸 (式17)、



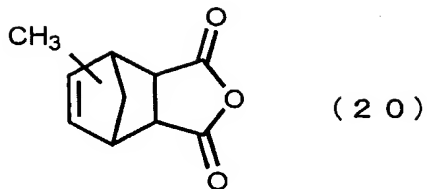
メチル-1,2,3,6-テトラヒドロ無水フタル酸 (式18)、



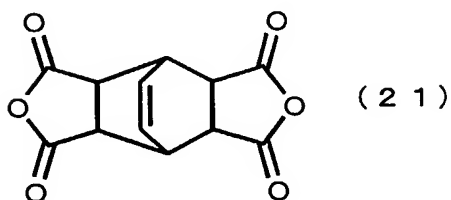
- 10 無水ナジック酸 (式19)、



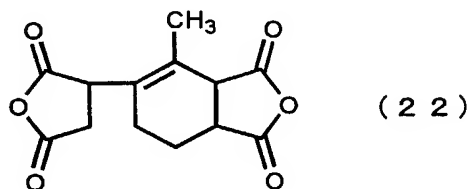
メチル無水ナジック酸 (式20)、



ビスクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸ジアンヒドリド（式 2 1）、



- 5      4-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-3-メチル-1,2,5,6-テトラヒドロ無水フタル酸（式 2 2）



が挙げられる。

- 本発明のエポキシ樹脂組成物には、任意の成分として芳香環、シクロアルカン  
 10    環、シクロアルケン環のいずれも持たないカルボン酸無水物を用いることができ  
 る。このようなカルボン酸無水物の例としては、無水コハク酸、2-アルキルコハ  
 ク産、2-アルケニルコハク酸を挙げることができる。

- 本発明のエポキシ樹脂組成物においては、全カルボン酸無水物中 70～100  
 重量%を構成要素（B）のカルボン酸無水物が占めることが好ましい。構成要素  
 15    （B）のカルボン酸無水物が全カルボン酸無水物中 90～100 重量%占めると  
 さらに好ましい

- 本発明の樹脂組成物においては、組成物 1kg 中のエポキシ基のモル数とカルボン  
 酸無水物基のモル数の比（化学量論比）が 35：65～80：20 であることが  
 好ましい。エポキシ基のモル数の比率が小さすぎると、十分な架橋構造が生成せ  
 20    ず、耐熱性や機械物性が発現しない。これに対し、エポキシ基のモル数の比率が

大きい場合は、エポキシ基が単独重合性をもつため、架橋構造の生成は可能である。しかし、エポキシ樹脂のモル数の比率があまりに大きいと、硬化速度が遅くなる恐れや、硬化物が脆くなる恐れがあるため、エポキシ基のモル数の比率は上記の範囲内にあることが好ましい。一般にプラスチックの紫外線による劣化を

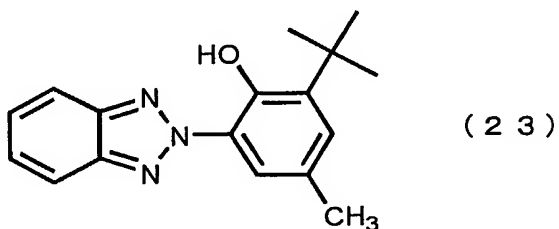
- 5 防止する手法として、紫外線吸収剤の添加が知られている。しかし、従来のエポキシ樹脂においては、既述のように紫外線吸収剤を添加しても、紫外線による劣化、特に着色が改善されず、それどころか却って悪化するケースすら存在した。

- しかし、本発明の構成要素（Ａ）と構成要素（Ｂ）からなるエポキシ樹脂に紫外線吸収剤を添加すると、顕著な改善効果が見いだされることを発明者らは見いだした。よって本発明のエポキシ樹脂組成物は構成要素（Ｃ）として紫外線吸収剤を用いる。

- 紫外線吸収剤には、フェニルサリシレート系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、アクリレート系などの化合物があるが、本発明においては、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が色変化の安定化効果が大きいため最も好ましい。
- 15 次いで、ベンゾフェノン系の紫外線吸収剤が好ましい。

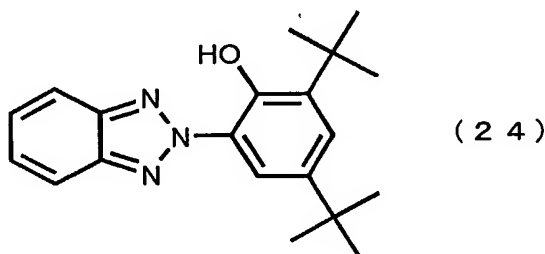
ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤は、2-(2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾールの骨格を有する化合物群で、具体的には、

2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール(式 2 3)、

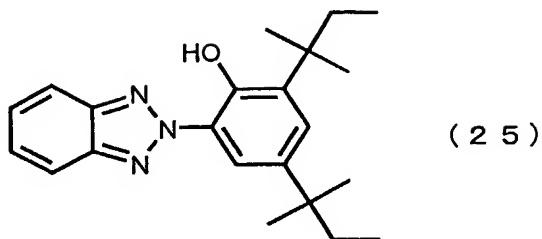


20

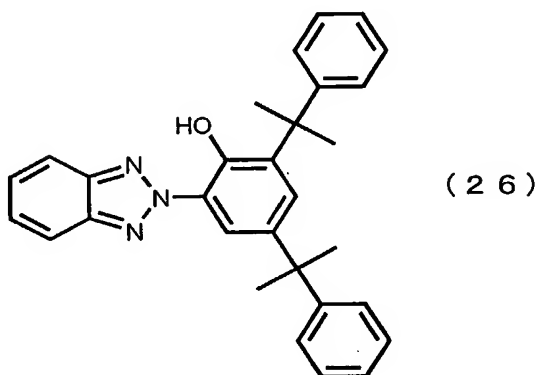
2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール(式 2 4)、



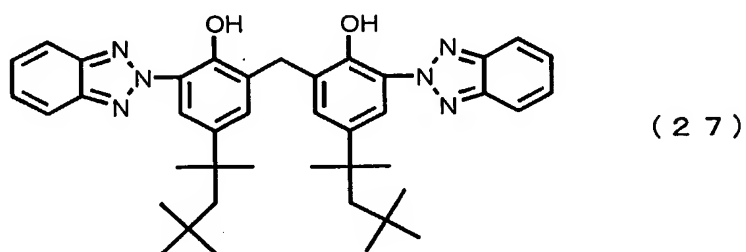
2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール (式 25) 、



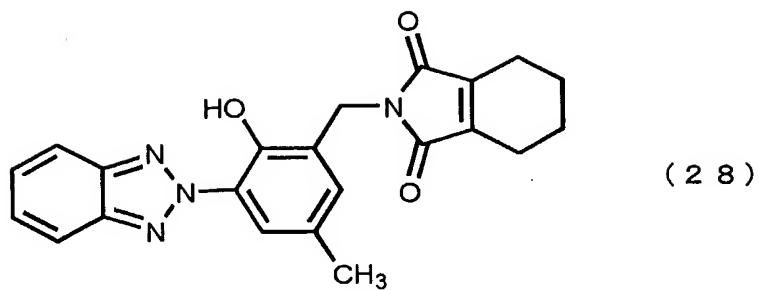
2-(3,5-ビス( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール (式 26) 、



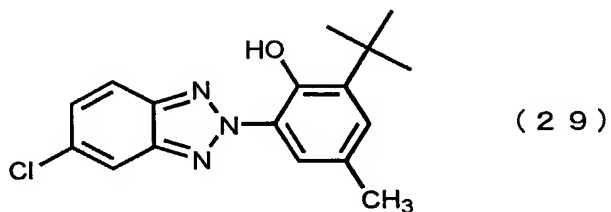
2,2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール] (式 27) 、



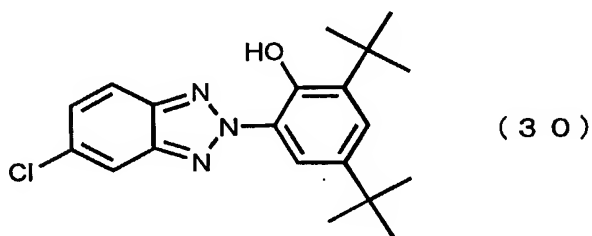
10 2-(2-ヒドロキシ-5-メチル-3-(3,4,5,6-テトラヒドロフタルイミドメチル)フェニル)-2H-ベンゾトリアゾール (式 28) 、



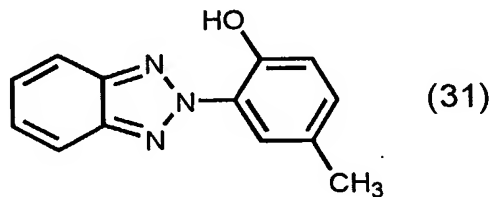
2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール (式29)、



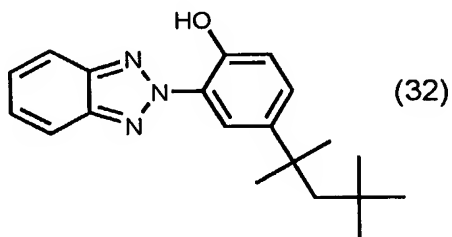
5 5-クロロ-2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール (式30)



2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール (式31)



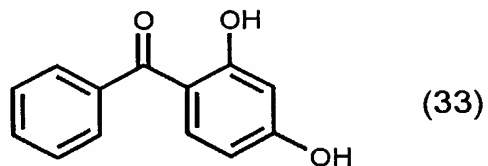
10 2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール (式32)



を例示することができる。

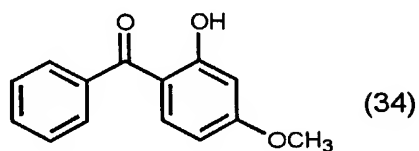
ベンゾフェノン系紫外線吸収剤は、2-ヒドロキシベンゾフェノンの骨格を有する化合物群で、具体的には、

2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン (式 3 3) 、

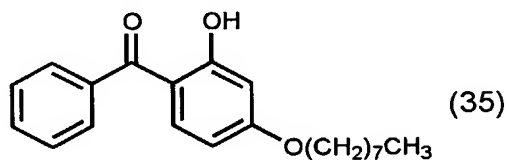


5

2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン (式 3 4) 、

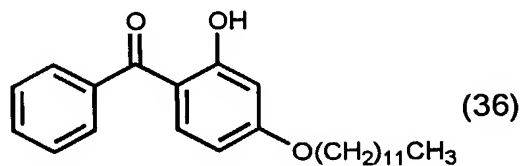


4-オクチルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン (式 3 5) 、

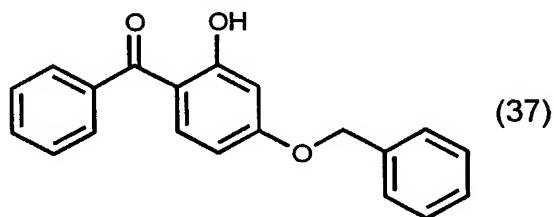


10

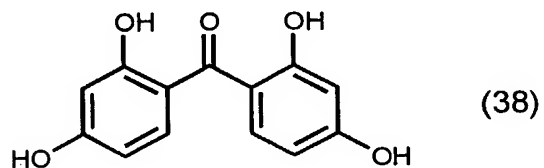
4-ドデシルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン (式 3 6) 、



4-ベンジルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン (式 3 7) 、

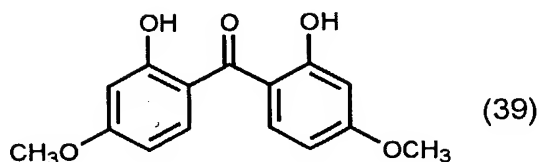


2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン (式 3 8) 、



15

2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン (式 39)



を例示することができる。

本発明のエポキシ樹脂組成物においては、上記紫外線吸収剤の添加量は構成要素 (A) と構成要素 (B) の合計重量に対して 0.01 ~ 1.0 重量% であることが好ましく 0.01 ~ 0.5 重量% であることがさらに好ましい。紫外線吸収剤の添加剤が少なすぎる、耐候性が十分発現せず、紫外線吸収剤の添加剤が多すぎると、紫外線吸収剤はそれ自身がわずかに着色しているため、添加量が多いと、得られたエポキシ樹脂硬化物の着色が目立つ恐れがあること、および可塑化効果によりエポキシ樹脂の耐熱性が低下する恐れがあるためである。

各種の紫外線吸収剤の効果を詳細に比較したところ、紫外線吸収剤の分光特性と耐候性改善効果に相関があり、わずかの例外はあるが、380nm における分子吸光係数が  $5.0 \times 10^2$  以上である紫外線吸収剤を用いると概ね良好な耐候性を示すことがわかった。しかし、380nm における分子吸光係数が大きすぎると、紫外線吸収剤の色自体が強くなり好ましくない。したがって本発明においては、380nm における分子吸光係数が  $5.0 \times 10^2 \sim 2.0 \times 10^4$  である紫外線吸収剤を用いることが好ましい。なお、分子吸光係数は、溶液の光路長 1cm での吸光度をモル濃度で割った値である。紫外線吸収剤の分子吸光係数はクロロホルム中で 25℃ で測定した値を用いるものとする。

エポキシ樹脂とカルボン酸無水物の硬化反応はそのままでは比較的高温を要する。様々な用途に適合させるために硬化促進剤を加えてより低温の硬化を可能にする技術が知られている。ところが、硬化促進剤として不適切なものを用いると紫外線に対する安定性が低下する。

紫外線に対する安定性を低下させない硬化促進剤として、発明者らは下記構成要素 (D) と (E) を見いだした。本発明のエポキシ樹脂組成物は、任意の成分として構成要素 (D) と (E) のいずれか、あるいは両方を含むことができる。

構成要素 (D) イミダゾール化合物

構成要素（E） 芳香環およびアミン性窒素原子を含まないポリオール

構成要素（D）の好ましい具体例として、1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-エチル-1-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、1-イソブチル-2-メチルイミダゾールを挙げることができる。

これらのイミダゾール化合物の添加量は構成要素（A）と構成要素（B）の合計重量に対して3.0重量%以下であることが好ましい。添加量が3.0重量%よりも多いと、エポキシ樹脂組成物の保存安定性が低下するので好ましくない。

10 構成要素（E）の好ましい具体例として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ドデカヒドロビスフェノールA、ドデカヒドロビスフェノールF、ドデカヒドロビスフェノールAエチレンオキシド付加物、ドデカヒドロビスフェノールAプロピレンオキシド付加物を挙げることができる。

15 芳香環およびアミン性窒素原子を含まないポリオールの添加量は構成要素（A）と構成要素（B）の合計重量に対して10.0重量%以下であることが好ましい。添加量が10.0重量%よりも多いと、エポキシ樹脂組成物の保存安定性が低下するので好ましくない。

20 本発明のエポキシ樹脂組成物には、さらに染料、有機または無機の粒子（顔料、充填剤、揺変性付与剤、導電性粒子など）、短繊維、界面活性剤、ポリアクリル酸メチルなどの高分子化合物などを配合することができる。

25 エポキシ樹脂硬化物の耐候性の評価には、屋外暴露を行う方法と、市販の促進耐候性試験機を用いる方法がある。促進耐候性試験機としては、カーボンアーク灯、キセノンランプ、メタリングランプなどを光源とする試験機が挙げられる。促進耐候性試験機を用いる方法は、測定時間が短い、および再現性がよいという点が優れる。

比較的短時間で評価できるメタリングランプを光源とする促進耐候性試験にお

いて、本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物は、厚み2mmの板を100時間促進耐候性試験を行った後の色変化の定量的指標である色差 $\Delta E^*ab$ が5以下であることが好ましく、3以下であることがさらに好ましい。ここで、メタリングランプを光源とした促進耐候性試験の条件は、以下のように定める。照度は $2\text{KW/m}^2$ とする。ブラックパネル温度 $63^\circ\text{C}$ 、相対湿度98%の条件で、水噴射しながらの照射12分、ブラックパネル温度 $63^\circ\text{C}$ 、相対湿度50%の条件での水噴射なしの照射48分を1サイクルとし、これを100回（すなわち100時間）繰り返す。色差 $\Delta E^*ab$ は、以下のように測定する。促進耐候性試験を行う前の試料と、試験後の試料について、C光源、視野角 $2^\circ$ で透過光による測色を行い、CIE1976年 $L^*a^*b^*$ 表色系による測色値を求める。促進耐候性試験を行う前の測色値を $(L^*_1, a^*_1, b^*_1)$ とし、試験後の測色値を $(L^*_2, a^*_2, b^*_2)$ とすると、促進耐候性試験により生ずる色差は、

$$\Delta E^*ab = [(L^*_1 - L^*_2)^2 + (a^*_1 - a^*_2)^2 + (b^*_1 - b^*_2)^2]^{1/2} \quad (1)$$

という式で求めることができる。

本発明の繊維強化複合材料は、強化繊維と単一の熱硬化性マトリックス樹脂からなり、無塗装状態でサンシャインカーボンアーク灯による1500時間促進耐候性試験を行ったときの色差 $\Delta E^*ab$ が4以下である繊維強化複合材料であり、上述のエポキシ樹脂組成物の硬化物をマトリックス樹脂として使用することにより実現できる。

本発明の繊維強化複合材料に用いる強化繊維としては、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、窒化ケイ素繊維、ボロン繊維、金属繊維が好ましく用いられる。また、ガラス繊維やアラミド繊維のような透明な強化繊維に蒸着、スパッタ、イオンプレーティング、CVD、無電解メッキ、電解メッキなどの処理を行い金属などの薄膜を表面に付与して光沢を付与したり、あるいは薄膜干渉による色をもたせたものを用いることもできる。これらの中では、炭素繊維が比強度、比弾性率が優れ、機械特性の優れた繊維強化複合材料を得るために適しているため、最も好ましい。

複数の強化繊維を用いることも可能で、色や光沢の異なる複数の強化繊維の組合せにより意匠性を高めることができる。また、先に好ましい強化繊維としてあ

げた以外の繊維を組み合わせてもよい。具体的には、染色した合成繊維や天然繊維、原系着色した合成繊維などを意匠性付与のために組み合わせる例をあげることができる。

5 これらの強化繊維は、織物、ニット、ブレードなどの形態に加工して使うことができる。この場合、その組織（例えば、平織、綾織り、縐子織りなど）を、意匠効果を考慮して選ぶことができ、文字や絵などを組織により表現することも可能である。

10 複数繊維を組合せる方法としては、織物の経系と緯系に異なる繊維を用いる方法や、織物の経系または緯系に複数の繊維を用いる方法、異なる繊維からなる複数種の基材を積層するなどの方法がある。

15 本発明の繊維強化複合材は、上述の強化繊維に上述の耐候性エポキシ樹脂組成物を含浸させた後、加熱硬化させて得ることができる。熱硬化性樹脂の硬化物のガラス転移温度は、一般に分子骨格と硬化温度と相関し、適切な分子骨格を有する熱硬化性樹脂の場合は、硬化温度が高いほど硬化物のガラス転移温度が高くなる。マトリックスのガラス転移温度は、繊維強化複合材料の機械物性に関する耐熱性、すなわち高温でも機械物性を保持する性質、に相関し、90℃以上であることが好ましい。本発明の繊維強化複合材の製造においては、マトリックスが90℃以上のガラス転移温度を有するようにするために、80℃以上の温度で硬化することが好ましい。硬化時間は通常10分～3時間である。

20 マトリックス樹脂の硬化は、ある温度で部分的に硬化（プリキュア）した後、より高い温度で再度硬化（アフターキュア）する方法がとられる場合がある。硬化物のガラス転移温度に影響するのは、アフターキュアの温度であるため、このようなプロセスで硬化を行う場合は、アフターキュアの温度を80℃以上にすることが好ましい。

25 本発明の繊維強化複合材の製造方法としては、ハンドレイアップ法、プリプレグ法、RTM法、ブルトルージョン法、フィラメントワインディング法、スプレーアップ法などの公知の方法がいずれも好ましく適用できる。好ましい製造法の一つであるRTM法とは、型内に設置した強化繊維基材に液状の熱硬化性樹脂を注入し、硬化して繊維強化複合材を得る方法である。

強化繊維基材としては、強化繊維からなる織物、ニット、マット、ブレイドなどをそのまま用いてもよく、これらの基材を積層、賦形し、結着剤やステッチなどの手段で形態を固定したプリフォームを用いても良い。

型は、剛体からなるクローズドモールドを用いてもよく、剛体の片面型と可撓性のフィルム（バッグ）を用いる方法も可能である。後者の場合、強化繊維基材は剛体片面型と可撓性フィルムの間に設置する。剛体の型材としては、例えば金属（鉄、スチール、アルミニウムなど）、FRP、木材、石膏など既存の各種のものが用いられる。可撓性のフィルムとしては、ナイロン、フッ素樹脂、シリコーン樹脂などのフィルムが用いられる。

10 剛体のクローズドモールドを用いる場合は、加圧して型締めし、液状エポキシ樹脂組成物を加圧して注入することが通常行われる。このとき、注入口とは別に吸引口を設け、真空ポンプに接続して吸引することも可能である。吸引を行い、かつ、特別な加圧手段を用いず、大気圧のみで液状エポキシ樹脂を注入することも可能である。

15 剛体の片面型と可撓性フィルムを用いる場合は、通常、吸引と大気圧による注入を用いる。大気圧による注入で、良好な含浸を実現するためには、米国特許第4902215号公報に示されるような、樹脂拡散媒体を用いることが有効である。また、型内には、強化繊維基材以外にフォームコア、ハニカムコア、金属部品などを設置し、これらと一体化した複合材を得ることも可能である。特にフォームコアの両面に炭素繊維基材を配置して成型して得られるサンドイッチ構造体は、軽量で大きな曲げ剛性を持つので、例えば自動車や航空機などの外板材料として有用である。さらに、強化繊維基材の設置に先立って、剛体型の表面に後述のゲルコートを塗布することも好ましく行われる。

25 クローズドモールドを用いる場合も、片面型を用いる場合も、樹脂注入時の型の温度における液状エポキシ樹脂組成物の粘度は、 $10 \sim 1000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ の範囲内にあることが好ましい。粘度があまり高すぎると、含浸に時間がかかりすぎ、生産性が悪くなる恐れがある。また、粘度が低すぎても高すぎても含浸不良が生じる恐れがある。

樹脂注入が終了した後、適切な加熱手段を用いて加熱硬化を行い、脱型する。

前述のとおり、必要に応じ脱型後に後硬化を行うことも可能である。

本発明の繊維強化複合材の促進耐候性試験は、樹脂硬化物の場合と同様に屋外暴露と促進耐候性試験が可能であり、同様の促進耐候性試験が使用可能であるが、自動車、建築などの分野では、カーボンアークを光源とする方法を多く用いられている。具体的には、JIS K5400-1990 (ISO 4892-4:1994に対応) 所載のサンシャインカーボンアーク灯式試験で1500時間試験を行い、試験前後での表面の色差を求めることで行う。

色差  $\Delta E^*ab$  は、以下のように測定する。促進耐候性試験を行う前の試料と、試験後の試料について、C光源、視野角  $2^\circ$  で反射光による測色を行い、CIE1976年表色系による測色値を求める。促進耐候性試験を行う前の測色値を  $L^*_1, a^*_1, b^*_1$  とし、試験後の測色値を  $L^*_2, a^*_2, b^*_2$  とすると、促進耐候性試験により生ずる色差  $\Delta E^*ab$  は、

$$\Delta E^*ab = [(L^*_1 - L^*_2)^2 + (a^*_1 - a^*_2)^2 + (b^*_1 - b^*_2)^2]^{1/2} \quad (1)$$

という式で求めることができる。

試験前後の上記色差  $\Delta E^*ab$  は4以下であることが必要であり、色差が3以下であると色調の変化がよりめだたなくなるため、好ましい。

本発明の繊維強化複合材料の促進耐候性試験は、メタリングランプを光源とする促進耐候性試験機を用いて行うこともできる。この評価方法は、短時間で大まかな耐候性を評価する場合に有用である。この場合好ましい試験条件は、樹脂硬化物の耐候性評価の場合と同様である。ただし、色差の測定の条件は前述のカーボンアーク灯式試験機を用いた繊維強化複合材料の試験の場合と同様である。この場合、試験前後の上記色差  $\Delta E^*ab$  は4以下であることが好ましく、色差が3以下であるとさらに好ましい。

繊維強化複合材料のマトリックス樹脂の弾性率は、繊維強化複合材料の機械物性、圧縮強度、曲げ強度、引張強度などに関連する。そのため、本発明の繊維強化複合材料は、室温曲げ弾性率が2.9GPa以上であることが好ましく、3.1GPa以上であることがさらに好ましい。曲げ弾性率が本発明の繊維強化複合材の熱硬化性マトリックス樹脂の室温曲げ弾性率は、使用される熱硬化性マトリックス樹脂を厚み2mmのキャビティを有する型に注入し、繊維強化複合材の成形と同一の熱

履歴を与えることにより硬化して得られる試料を矩形に切り出し JIS K7203 所載の方法に従って曲げ測定を行うことで求めることができる。

本発明の繊維強化複合材の熱硬化性マトリックス樹脂のガラス転移温度は、繊維強化複合材の小片の示差走査熱量分析を行うことにより求めることができる。

- 5 強化繊維の組織が見える繊維強化複合材料を得るためには、マトリックスは透明である必要がある。構成要素（A）、（B）、（C）のみからなるエポキシ組成物の硬化物は、ほとんどの場合透明であるので、透明性を損うような添加剤の配合、例えば大量の顔料や無機フィラーの配合、を避けさえすれば、本発明の樹脂組成物の硬化物は透明になり、強化繊維の組織が見える繊維強化複合材料のマトリックスに適している。 さらに、本発明の繊維強化複合材は、意匠面に透明樹脂層を設けた構成にすることができる。ここで、意匠面とは、繊維強化複合材の表面のうち、通常の使用形態において、人目にふれ美観が要求される面を意味する。意匠面は多くの場合、自然光に暴露される環境におかれるため、耐候性が要求される。板状の繊維強化複合材では、その片面が該当する場合も、両面が該当する場合もあるが、機械の外板の場合は通常片面が該当する。中空の、すなわち筒状もしくは箱状の繊維強化複合材では、通常外側の面が意匠面に該当する。中実、例えば棒状の繊維強化複合材の場合は、通常全表面が意匠面に該当する。
- 10
- 15

- 意匠面に透明樹脂層を設ける方法の一つは、透明塗料による塗装である。また別の方法としてRTM法、ハンドレイアップ法、スプレイアップ法などで成形する場合、成形型に透明のゲルコートを施すことも可能である。さらに別の方法として、熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂のフィルムを表面に積層することによっても可能である。これらの透明樹脂層は複数設けてもよい。透明樹脂層を複数設ける方法は、ゲルコートと透明塗装を併用する、複数層の透明塗装をほどこすなどを例示できる。意匠面に設ける透明樹脂層には、強化繊維が目視できる程度の透明性を損なわない範囲で、染料や顔料などの着色剤や、金属粉や鱗片状フィラーなどを添加することで意匠性をさらに高めることができる。意匠面に設ける透明樹脂層は、言うまでもなく耐候性に優れるものでなければいけないが、特別な機械特性が要求されるわけではないので、耐候性の実績のある既存のあらゆる材料が使用可能である。 透明樹脂層を意匠面に設ける場合は、透明樹脂層を設
- 20
- 25

けた状態での耐候性は当然必要である。その評価は、JIS K5400-1990 (ISO 4892-4:1994に対応) 所載のサンシャインカーボンアーク灯式試験で外表面に1500時間試験を行い、試験前後での外表面の色差を求めることで行う。 $\Delta E^*ab$ は4以下であることが好ましく、色差が3以下であるとさらに好ましい。

- 5      これに対し、意匠面に透明樹脂層を設けた繊維強化複合材の基体の繊維強化複合材の耐候性を評価する場合は、透明樹脂層のない略平坦な面があれば、その面について耐候性評価を行えばよく、それではなければ溶剤剥離や研磨により透明樹脂層を除去した面をつくり、耐候性評価を行えばよい。

- 10      本発明のエポキシ樹脂組成物は、耐候性に優れるため、屋外で使用する塗料や接着剤に好適に使用される。これに対し従来のエポキシ樹脂塗料は、大量の顔料や充填剤を加えて耐候性を付与していた。本発明によれば、透明なエポキシ樹脂塗料を得ることができ、有用である。本発明のエポキシ樹脂組成物を塗料や接着剤として用いる場合は、無溶剤の組成物を塗布したのち加熱硬化する方法あるいは、本発明のエポキシ樹脂組成物の溶液を塗布したのち、溶媒を揮散させ、加熱硬化する方法で使用される。
- 15

本発明のエポキシ樹脂組成物を注型に用いる場合は、無溶剤の組成物を型に注入し、加熱硬化することにより成形品を得る。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、その硬化物の機械物性や耐熱性に優れるため、繊維強化複合材料のマトリックスとして好適に用いることができる。

- 20      意匠面を必要とする繊維強化複合材料は、その意匠面の表面平滑性と写像鮮映性に高いレベルが要求される。これらの要求を満たすためには、型の精密な研磨、ゲルコートや塗料の適切な選択や施工が必要である。本発明の繊維強化複合材料の意匠面の表面平滑性に関しては、JIS B 0601 (ISO 468:1982に対応) に準拠して表面粗さ測定を行って得られた平均粗さ $R_a$ が0.05~2.0  $\mu m$ であることが好ましく、0.05~1.3  $\mu m$ であることがさらに好ましい。同じ表面粗さ測定を行って得られた最大高さ $R_y$ は0.1~5.0  $\mu m$ であることが好ましく、0.1~3.0  $\mu m$ であることがさらに好ましい。 $R_a$ や $R_y$ が上記範囲より大きいと、外観や手触りにおいて粗さが目立つようになる。 $R_a$ や $R_y$ が上記範囲より小さくても外観的には問題がないが、粗さを過
- 25

度に小さくすると加工コストが高くなったり、収率が小さくなったりする恐れがあるため、実用的には上記範囲が好ましい。本発明の繊維強化複合材料の意匠面の写像鮮映性については、ASTM D5767に準拠して測定を行って得られるNSICの値が30～80%であることが好ましく、40～70%であることがさらに好ましい。NSICは、0～100%の値をとり、100%が像の歪みのない理想的な鏡面の値である。したがって、平滑な意匠面を意図する場合に、NSICの値が前記範囲より小さいと、意匠面に写る像の歪が大きく、美的印象を損なうため好ましくない。またNSICの値が前記範囲より大きいと、鏡のように周囲の景色が写ることになり、これもまた好まれない。

- 10 意匠面を持つ繊維強化複合材料は、その意匠面が十分な硬度をもつことが要求される。本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物は十分な硬度を持つので、塗装もゲルコートも行わない場合は概ね問題ないが、塗装やゲルコートを施す場合は、塗料やゲルコートの特性を適切に選ぶ必要がある。本発明の繊維強化複合材料の意匠面は、JIS K 5600-5-4 (ISO 15184:1996に対応) に準拠して求めた鉛筆硬度がF以上であることが好ましい。鉛筆硬度がFを下回ると、意匠面の洗浄時に傷がつく恐れがある。

- 20 本発明の繊維強化複合材は、意匠性と機械物性の両方に優れるため、人目に触れかつ一定の機械物性を要求されるあらゆる用途に用いることができる。例えばゴルフクラブ、テニスラケット、バドミントンラケット、ホッケースティック、スキースtock、スキー板、スノーボード、スケートボード、サーフボード、釣り竿などのスポーツ用品の部材に、また航空機、宇宙機、鉄道車両、自動車（乗用車、レーシングカー、バス、バン、ワゴン、トラック、トレーラーなど）、自動二輪車、船舶、ローボート、セールボート、自転車などの意匠面をもつ乗り物の部材に、さらにバスタブや電子機器の筐体に好適に用いることができる。

- 25 上記したスポーツ用品の部材および乗り物の部材について、意匠面をもつ自動車部材を一例にとり、さらに具体的に説明する。

本発明の繊維強化複合材料は意匠面をもつ自動車部材、すなわち外板、内装材、空力部材に特に好ましく使用できる。。自動車の外板としては、具体的には、ボンネット、フロントフェンダー、リアフェンダー、ドアパネル、ルーフ、トラン

クリッド、トランクサイドパネル、フューエルリッド、ガーニッシュ、トリム、  
グリル、バンパーフェーシアなどに好ましく使用できる。自動車の空力部材とし  
ては、リアスポイラー、フロントエアダム、サイドエアダム、ホイールキャップ  
などに好ましく使用できる。自動車の内装材としては、インストルメントパネル、  
5 ハンドル、ダッシュボックス、センターコンソール、シートフレームなどに好ま  
しく使用できる。

これらの自動車部材に本発明の繊維強化複合材料を用いると車体の軽量化と意  
匠性を同時に付与することが可能になる。

自動車の外板や空力部材は、事故や傷、故障などにより頻繁に交換が行われる  
10 ことから、交換したパネル材と交換していないパネル材との間で色差が生じると、  
自動車そのものの外観、意匠性が損なわれる。このことから、本発明の繊維強  
化複合材料は自動車の外板や空力部材に好適である。

表面積が大きいボンネット、ドアパネル、ルーフ、トランクリッド等は、色差  
変化が目立ちやすく、本発明の繊維強化複合材料が特に好適に使用できる部材で  
15 ある。また、水平部材であるフード、ルーフ、トランクリッドなどは、直射日光  
に晒され、色変化が生じやすいので、本発明の繊維強化複合材料の適用が特に好  
適である。

さらに、部材が曲率を有するパネル部材（例えば、前部が略水平面で後部が略  
垂直面であるトランクリッド）であると、同一部材面内で照射量に差が出て色差  
20 が生じやすいので、本発明の繊維強化複合材料は曲率を有するパネル部材に好適  
に用いることができる。

自動車の内装材は、部位により受ける光の照射量が異なる。光により変色しや  
すい材料を内装材に用いると、長期の使用により部位により色調が異なってくる  
ため、美観が損なわれる。本発明の繊維強化複合材料は、このような理由で自動  
25 車の内装材に好適である。

#### 実施例

以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明する。なお、各実施例の条件およ  
び結果は後述の表 1 及び表 2 に、また比較例は表 3 にまとめて示す。なお、実施

例中の  $\varepsilon$  380 は、クロロホルム中、25℃で測定した分子吸光係数を意味する。

#### 実施例 1

##### (1) エポキシ樹脂組成物の調製

- 5      1,2-エポキシシクロヘキサン環を有するエポキシ樹脂として3,4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（式3、商品名：セロキサイド2021P、ダイセル化学工業（株）製）100.0重量部に、シクロアルカン環を有するカルボン酸無水物として4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸（式14、商品名：リカシッドMH-700、新日本理化（株）製）を120.0重量部、ベンゾトリア
- 10      ザール系紫外線吸収剤として2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアザール（式29、 $\varepsilon$  380 =  $6.0 \times 10^3$ 、商品名：アデカスタブLA-36、旭電化（株）製）を1.1重量部を加え、十分に攪拌したものをエポキシ樹脂組成物1とした。

##### 15      (2) エポキシ樹脂硬化物の作製

厚さ2mmの板状キャビティーを持つ型に上述のエポキシ樹脂組成物1を注入し、100℃で4時間、150℃で10時間加熱硬化させた。その後、脱型して厚さ2mmのエポキシ樹脂硬化物を作製した。

##### 20      (3) 樹脂硬化物の物性測定

上述のエポキシ樹脂硬化物から幅10mm、長さ60mmの試験片を切り出し、試験速度2.5mm、支点間距離32mmで3点曲げ試験を行い、JIS K7203に従い、曲げ弾性率を測定した結果、曲げ弾性率は3.6GPaであった。

- 同様に、JIS K7113 (ISO 527-2に対応)に従い、小型1 (1/2) 号形
- 25      試験片を切り出し、引張伸度を測定した結果、引張伸度は0.9%であった。これらの曲げ弾性率、および引張伸度は繊維強化複合材料に用いるマトリックス樹脂として十分な機械的物性を有するものであった。

##### (4) エポキシ樹脂硬化物の耐候性試験

上述のエポキシ樹脂硬化物を50mm×50mm角に切り出し、耐候性試験用試験片とした。この試験片を超促進耐候性試験機（メタリングウェザーメーターM6T、スガ試験機（株）製）を用い、照度2.00kW/m<sup>2</sup> で、ブラックパネル温度63℃、相対湿度98%の条件で、水噴射しながらの照射12分、ブラックパネル温度63℃、  
5 相対湿度50% の条件で、水噴射なしの照射48 分を1サイクルとし、これを100回（すなわち100時間）繰り返す耐候性試験を行った。

#### （５）色差測定

耐候性試験前後での硬化物の色差を多光源分光測色計（MSC-P、スガ試験機（株）  
10 製）を用いて測定した。まず、耐候性試験を行う前の試験片（厚さ2mm）を多光源分光測色計にセットし、測定条件として波長380～780nmの範囲において、透過光モード、C光源、2°視野、8°入射、正反射光を含まない条件での分光透過率を測定した。さらに、装置に付属するプログラムを用いて、CIE1976年L\*a\*b\*表色系における耐候性試験前の測色値（L\*1, a\*1, b\*1）を求めた。次に、耐  
15 候性試験を行った後の試験片を多光源分光測色計にセットし、前述と同様の方法により、耐候性試験後の測色値（L\*2, a\*2, b\*2）を求めた。さらに、耐候性試験前後での硬化物の色差を（１）式によって求めた結果、色差は0.43であり、優れた耐候性のものであった。

#### 20 （６）繊維強化複合材料の作製

300mm×400mm×5mmの板状キャビティーを持つ金型に、強化繊維として295mm×395mmに切り出した炭素繊維織物CK6250E（炭素繊維：T700S  
－12K、組織：平織、目付：190g/m<sup>2</sup>、東レ（株）製）をキャビティー内に4枚積層し、上型をして型締めを行った。続いて、エポキシ樹脂組成物1を型内に  
25 注入し、100℃で4時間、150℃で10時間加熱硬化した後、脱型し、繊維強化複合材料を作製した。

#### （７）繊維強化複合材料の耐候性試験および色差測定

つぎに、上記繊維強化複合材料の測色と耐候性の評価を行った。まず、繊維強

化複合材料を50mm×50mmに切り出し、上述のスガ試験機（株）製多光源分光光度計MSC-P を用いて380-780nmの範囲において、C光源、2°視野、測定孔φ30 mm、8°入射、正反射光を含まない条件で測定を行い、データ処理を行った後、分光反射率と測色値を求めた。

- 5 つづいて、繊維強化複合材料の耐候性試験を行った。これは上述のエポキシ樹脂硬化物の100時間促進耐候性試験と全く同様にして行った。色差 $\Delta E^*ab$ は1.83であり、外観上も耐候性試験前後で変化はなく、良好な外観であった。

## 実施例 2

### 10 (1) エポキシ樹脂組成物の調製

実施例 1 で使用したエポキシ樹脂組成物 1 に、さらにイミダゾール化合物として1,2-ジメチルイミダゾール（商品名：キュアゾール1,2-DMZ、四国化成工業（株）製）を6.6重量部添加し、十分に攪拌したものをエポキシ樹脂組成物 2 とした。

### 15 (2) エポキシ樹脂硬化物の作製

厚さ2mmの板状キャビティーを持つ型に上述のエポキシ樹脂組成物 2 を注入し、70℃で2時間、100℃で2時間加熱硬化させた。その後、脱型して厚さ2mmのエポキシ樹脂硬化物を得た。

### 20 (3) 耐候性試験、色差測定

実施例 1 と全く同様の方法で、硬化物の耐候性試験を行った結果、色差は0.48であり、優れた耐候性であった。

## 実施例 3

### 25 (1) エポキシ樹脂組成物の調製

実施例 2 で作製したエポキシ樹脂組成物 2 に、さらに芳香環およびアミン性窒素原子を含まないポリオールとして、ジエチレングリコール（和光純薬（株））を11.0重量部を添加し、十分に攪拌したものをエポキシ樹脂組成物 3 とした。

実施例 2 と全く同様の方法により、エポキシ樹脂組成物 3 を加熱硬化し、硬化

物の耐候性試験を行った結果、色差は3.45であり、優れた耐候性であった。

#### 実施例 4

5 実施例 3 で使用したエポキシ樹脂組成物 3 のうち、ペンゾトリアゾール系紫外線吸収剤アデカスタブ LA-36 の添加量を 0.2 重量部に変更した以外は全く同一の組成物をエポキシ樹脂組成物 4 とした。

実施例 2 と全く同様の方法により、エポキシ樹脂組成物 4 の硬化物の耐候性試験を行った結果、色差は 1.37 であり、優れた耐候性を示していた。

#### 10 実施例 5

実施例 4 で使用したエポキシ樹脂組成物 4 のうち、アデカスタブ LA-36 の代わりにペンゾトリアゾール系紫外線吸収剤 2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) -2H-ペンゾトリアゾール (式 31、 $\varepsilon_{380} = 9.0 \times 10^2$ 、商品名：SEESORB 701、シプロ化成(株)) を 0.2 重量部添加した以外は全く同一の組成物をエポキシ樹脂組成物 5 とした。

実施例 2 と全く同様の方法により、エポキシ樹脂組成物 4 の硬化物の耐候性試験を行った結果、色差は 3.01 であり、優れた耐候性を有していた。

#### 実施例 6

20 実施例 4 で使用したエポキシ樹脂組成物 4 のうち、アデカスタブ LA-36 の代わりにペンゾトリアゾール系紫外線吸収剤 2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル) -2H-ペンゾトリアゾール (式 25、 $\varepsilon_{380} = 4.6 \times 10^3$ 、商品名：SEESORB 704、シプロ化成(株)) を 0.2 重量部添加した以外は全く同組成の組成物をエポキシ樹脂組成物 6 とした。

25 実施例 2 と全く同様の方法により、エポキシ樹脂組成物 6 の硬化物の耐候性試験を行った結果、色差は 1.03 であり、優れた耐候性を有していた。

#### 実施例 7

実施例 4 で使用したエポキシ樹脂組成物 4 のうち、アデカスタブ LA-36 の代わり

にベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール（式32、 $\epsilon_{380}=1.9 \times 10^3$ 、商品名：SEESORB 709、シプロ化成（株）製）を0.2重量部添加した以外は全く同一の組成物をエポキシ樹脂組成物7とした。

- 5 実施例2と全く同様の方法により、エポキシ樹脂組成物7の硬化物の耐候性試験を行った結果、色差は4.85であり、優れた耐候性を有していた。

#### 実施例8

- 10 実施例4で使用したエポキシ樹脂組成物4のうち、アデカスタブLA-36の代わりにベンゾフェノン系紫外線吸収剤2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン（式34、 $\epsilon_{380}=2.0 \times 10^1$ 、商品名：SEESORB 101、シプロ化成（株）製）を0.2重量部添加した以外は全く同一の組成物をエポキシ樹脂組成物8とした。

実施例2と全く同様の方法により、エポキシ樹脂組成物8の硬化物の耐候性試験を行った結果、色差は4.92であり、優れた耐候性を有していた。

15

#### 実施例9

- 20 実施例4で使用したエポキシ樹脂組成物4のうち、アデカスタブLA-36の代わりにベンゾフェノン系紫外線吸収剤2-ベンジルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン（式37、 $\epsilon_{380}=3.0 \times 10^1$ 、商品名：SEESORB 105、シプロ化成（株）製）を0.2重量部添加した以外は全く同一の組成物をエポキシ樹脂組成物9とした。

実施例2と全く同様の方法により、エポキシ樹脂組成物9の硬化物の耐候性試験を行った結果、色差は4.72であり、優れた耐候性を有していた。

#### 実施例10

- 25 実施例4で使用したエポキシ樹脂組成物4のうち、アデカスタブLA-36の代わりにベンゾフェノン系紫外線吸収剤2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン（式39、 $\epsilon_{380}=9.0 \times 10^3$ 、商品名：SEESORB 107、シプロ化成（株）製）を0.2重量部添加した以外は全く同一の組成物をエポキシ樹脂組成物10とした。

実施例 2 と全く同様の方法により、エポキシ樹脂組成物 10 を加熱硬化し、耐候性試験を行った結果、色差は 2.43 であり、優れた耐候性を有していた。

#### 実施例 1 1

##### 5 (1) エポキシ樹脂組成物の調製

1,2-エポキシシクロヘキサン環を有するエポキシ樹脂として 3,4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸 3,4-エポキシシクロヘキシルメチル (商品名: セロキサイド 2021P、ダイセル化学工業 (株) 製) 50.0 重量部、およびアジピン酸ビス (3,4-エポキシシクロヘキシルメチル) (式 4, 商品名: ERL-4299、ユニオン・カーバイド日本 (株) 製) 50.0 重量部に、シクロアルカン環を有するカルボン酸無水物として 4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸 (商品名: リカシッド MH-700、新日本理化学 (株) 製) を 100.8 重量部、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤として 2-(3,5-ジ-*t*-ペンチル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール (商品名: SEESO RB 704、シプロ化成 (株)) を 0.2 重量部、イミダゾール化合物として 1,2-ジメチルイミダゾール (商品名: キュアゾール 1,2-DMZ、四国化成工業 (株) 製) を 3.0 重量部、芳香環およびアミン性窒素原子を含まないポリオールとして、ジエチレングリコール (和光純薬 (株)) を 6.0 重量部を室温に加え、十分に攪拌したものをエポキシ樹脂組成物 11 とした。

実施例 3 と全く同様の方法により硬化物を作製し、機械特性を測定した結果、  
20 曲げ弾性率は 3.0 GPa、引張伸度は 2.1% であり、繊維強化複合材料用マトリックス樹脂として十分な機械特性を有していた。さらに、実施例 1 と全く同様の方法により耐候性試験を行った結果、色差は 1.17 であり、優れた耐候性を有していた。

#### 実施例 1 2

##### 25 (1) エポキシ樹脂組成物の調製

1,2-エポキシシクロヘキサン環を有するエポキシ樹脂として 3,4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸 3,4-エポキシシクロヘキシルメチル (商品名: セロキサイド 2021P、ダイセル化学工業 (株) 製) 25 重量部、およびアジピン酸ビス (3,4-エポキシシクロヘキシルメチル) (商品名: ERL-4299、ユニオン・カーバイド日本 (株))

製) 75重量部に、シクロアルカン環を有するカルボン酸無水物として4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸(商品名: リカシッドMH-700、新日本理化(株)製)を110.6重量部、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤として2-(3,5-ジ-*t*-ペンチル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール(商品名: SEESORB 704、シブ

5   ロ化成(株))を0.2重量部、イミダゾール化合物として1,2-ジメチルイミダゾール(商品名: キュアゾール1,2-DMZ、四国化成工業(株)製)を6.6重量部、芳香環およびアミン性窒素原子を含まないポリオールとして、ジエチレングリコール(和光純薬(株))を11.0重量部を室温に加え、十分に攪拌したものをエポキシ樹脂組成物12とした。

- 10   実施例3と全く同様の方法により、エポキシ樹脂組成物12を加熱硬化し、機械特性を測定した結果、曲げ弾性率は2.9GPa、引張伸度は4.4%であり、繊維強化複合材料用マトリックス樹脂として十分な機械特性を有していた。さらに、実施例1と全く同様の方法により耐候性試験を行った結果、色差は0.93であり、優れた耐候性を有していた。

15

#### 比較例1

実施例3で用いたエポキシ樹脂組成物3において、紫外線吸収剤を添加しない樹脂組成物をエポキシ樹脂組成物13とした。

- 20   実施例2と全く同様の方法により、エポキシ樹脂組成物13の硬化物耐候性試験を行った結果、色差は6.85であり、耐候性は劣るものであった。

#### 比較例2

- 25   実施例3で用いたエポキシ樹脂組成物3のうち、アデカスタブLA-36の代わりに、ヒンダードアミン光安定化剤1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジルノトリデシル1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシラート(商品名: アデカスタブLA-62、旭電化(株)製)を1.1重量部加えた樹脂組成物をエポキシ樹脂組成物14とした。ヒンダードアミン光安定化剤は、プラスチックの耐候性改良のためによく用いられる添加剤である。

実施例2と全く同様の方法により、エポキシ樹脂組成物14を加熱硬化し、耐

候性試験を行った結果、色差は5.45であり、耐候性は劣るものであり、ヒンダードアミン光安定剤は耐候性改良には有効ではなかった。

### 比較例 3

- 5      ベンゼン環を有するエポキシ樹脂であるビスフェノールF型エポキシ（商品名：エピコート807、ジャパン エポキシレジン（株）製）70.0重量部、およびベンゼン環とアミン性窒素原子を有するエポキシ樹脂であるN,N,O-トリグリシジル-p-アミノフェノール（商品名：エピコート630、ジャパン エポキシレジン（株）製）30.0重量部に、脂環式アミン（アンカミン2049、ピー・ティ・アイ ジャパン（株）製）を加え、十分に攪拌したものをエポキシ樹脂組成物15とした。
- 10      エポキシ樹脂組成物は、従来の一般的な繊維強化複合材料用のエポキシ樹脂組成物のモデルである。

- 実施例3と全く同様の方法によりエポキシ樹脂組成物15を加熱硬化し、硬化物を作製した。さらに、実施例1と全く同様の方法により硬化物の曲げ弾性率、
- 15      および引張伸度を測定した結果、それぞれ3.2GPa、および7.4%であり、繊維強化複合材料用マトリックス樹脂として十分な機械特性を有していた。

しかしながら、実施例3と全く同様の方法により耐候性試験を行った結果、色差は10.49であり、黄色に変化し、耐候性に劣るものであった。

### 20 比較例 4

比較例3で用いたエポキシ樹脂組成物15に、さらにベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤として2(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール（商品名：アデカスタブLA-36、旭電化（株）製）を0.1重量部加えた樹脂組成物をエポキシ樹脂組成物16とした。

- 25      実施例3と全く同様の方法により硬化物を作製し、耐候性試験を行った結果、色差は20.97であり、紫外線吸収剤を添加していない上述のエポキシ樹脂15よりもさらに耐候性の劣るものであった。このように、従来の一般的なエポキシ樹脂組成物に本発明において有効である紫外線吸収剤を添加しても、耐候性は改良されることはなく、却って低下する。

## 比較例 5

1,2-エポキシシクロヘキサン環を有するエポキシ樹脂として3,4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（商品名：セロキサイド  
5 2021P、ダイセル化学工業（株）製）60重量部、ベンゼン環を有するエポキシ樹脂であるビスフェノールF型エポキシ（商品名：エピコート807、ジャパン エポキシレジン（株）製）40.0重量部に、シクロアルカン環を有するカルボン酸無水物として4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸（商品名：リカシッドMH-700、新日本理化（株）製）を111.5重量部、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤として2-(3,  
10 5-ジ-*t*-ペンチル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール（商品名：SEESORB 704、シプロ化成（株））を0.2重量部、イミダゾール化合物として1,2-ジメチルイミダゾール（商品名：キュアゾール1,2-DMZ、四国化成工業（株）製）を6.6重量部、芳香環およびアミン性窒素原子を含まないポリオールとして、ジエチレングリコール（和光純薬（株））を11.0重量部を室温に加え、エポキシ樹脂組成物16とした。

実施例3と全く同様の方法によりエポキシ樹脂組成物16を加熱硬化し、耐候性試験を行った結果、色差は12.38であり、黄色に変化し、耐候性に劣るものであった。

以上の実施例および比較例の条件と結果を纏めたのが表1～4である。

表 1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
イボキ樹脂組成物	イボキ樹脂樹脂	ロキヤイト 2021P	100.0	100.0	100.0	100.0
	カルボン酸無水物	リカント MH-700	120.0	120.0	120.0	120.0
	紫外線吸収剤 ベンゾトリアジン系	777 カスタ LA-36 ε380=6.0×10 <sup>3</sup>	1.1	1.1	0.2	
		SEESORB 701 ε380=9.0×10 <sup>2</sup>				0.2
	ミタゾール化合物	キエラゾール 1,2-DWZ	6.6	6.6	6.6	6.6
	ボリオール	ジエチレングリコール		11.0	11.0	11.0
結果	L*ab表色系での測色値	明度 L*	試験前	試験後	試験前	試験後
			96.95	96.57	95.95	94.69
		色度 a*	-0.50	-0.68	-1.90	-3.38
			0.53	0.60	4.22	8.61
	耐候性	色差 (ΔE*ab)	0.43	0.48	1.37	3.01

表 2

イポキシ樹脂組成物	イポキシ樹脂	実施例6		実施例7		実施例8		実施例9		実施例10	
		試験前	試験後	試験前	試験後	試験前	試験後	試験前	試験後	試験前	試験後
イポキシ樹脂組成物	ロキサイド 2021P	100.0		100.0		100.0		100.0		100.0	
	カルボキシ酸無水物	120.0		120.0		120.0		120.0		120.0	
	ヘキシトリグリセロール系	0.2									
		SEESORB 704 ε380=4.6×10 <sup>3</sup>									
	紫外線吸収剤	SEESORB 709 ε380=1.9×10 <sup>3</sup>		0.2							
		SEESORB 101 ε380=2.0×10 <sup>1</sup>				0.2					
イポキシ樹脂組成物	ヘキシグリセロール系	SEESORB 105 ε380=3.0×10 <sup>1</sup>						0.2			
		SEESORB 107 ε380=9.0×10 <sup>3</sup>								0.2	
		SEESORB 107 ε380=9.0×10 <sup>3</sup>									
	ミタグリセロール化合物	6.6		6.6		6.6		6.6		6.6	
	ポリオール	11.0		11.0		11.0		11.0		11.0	
		ジエチレングリコール									
結果	L*ab表色系での測色値	明度	L*	96.58	95.95	96.61	91.90	96.57	94.19	96.53	95.18
		色度	a*	-0.36	-0.43	-0.38	-0.43	-0.48	-1.44	-0.42	-1.59
			b*	1.06	1.87	1.14	2.30	1.31	5.51	1.17	5.54
	耐候性	1.03		4.85		4.92		4.72		2.43	

表 3

			実施例11	実施例12
IP*樹脂組成物	IP*樹脂	セキサイト 2021P	50.0	25.0
		ERL-4299	50.0	75.0
		リガット MH-700	100.8	110.6
	紫外線吸収剤	SEESORB 704 $\epsilon_{380}=4.6 \times 10^3$	0.2	0.2
	イミダゾール化合物	キアゾール 1,2-DMZ	3.0	3.2
結果	L*ab表色系での測色値	ポリオール	6.0	6.3
			試験前	試験後
		明度	96.53	95.46
	色度	a*	-0.33	-0.35
		b*	1.06	1.13
	耐候性	色差 ( $\Delta E^*ab$ )	1.17	0.93

表 4

			比較例1		比較例2		比較例3		比較例4		比較例5	
エポキシ樹脂組成物	脂環式	セロキサイト2021P	100.0		100.0						60.0	
		芳香族	ICコート807					70.0		70.0		40.0
	ICコート630						30.0		30.0			
	カルボン酸酸無水物	リカソットMH-700	120.0		120.0						111.5	
		脂肪族アミン	アノカミン2049					43.0		43.0		
	紫外線吸収剤	アデカスタグ LA-36							0.1			
		SEESORB 704									0.2	
	ヒンダードアミン	アデカスタグ LA-62			1.1							
	ミタゾール化合物	キアゾール-M1,2-DMZ	6.6		6.6						6.6	
	ポリオール	ジエチレングリコール	11.0		11.0						11.0	
結果	L*a*b表色系での測色値	明度	試験前	試験後	試験前	試験後	試験前	試験後	試験前	試験後	試験前	試験後
			96.54	94.10	96.23	94.65	95.92	94.26	96.03	88.17	96.72	91.35
		色度	-0.18	-1.60	-0.28	-1.44	-0.14	-2.47	-0.79	-1.14	-0.37	-0.45
			a*									
		耐候性	色差 (ΔE*ab)	6.85	6.94	1.06	6.14	0.65	10.74	1.74	21.18	1.23
				5.45		10.49		20.97		12.38		

## 実施例 13

## (1) エポキシ樹脂組成物の調製

1,2-エポキシシクロヘキサン環を有するエポキシ樹脂として3,4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（商品名：セロキサイド2021P、ダイセル化学工業（株）製）25重量部、およびアジピン酸ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)（商品名：ERL-4299、ユニオン・カーバイド日本（株）製）75重量部に、シクロアルカン環を有するカルボン酸無水物として4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸（商品名：リカシッドMH-700、新日本理化学（株）製）を91.3重量部、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤として2-(3,5-ジ-*t*-ペンチル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール（商品名：SEESORB 704、シプロ化成（株））を0.1重量部、イミダゾール化合物として1,2-ジメチルイミダゾール（商品名：キュアゾール1,2-DMZ、四国化成工業（株）製）を5.7重量部、芳香環およびアミン性窒素原子を含まないポリオールとして、ジエチレングリコール（和光純薬（株））を9.6重量部を室温に加え、十分に攪拌したものをエポキシ樹脂組成物 17 とした。

## (2) 熱硬化性マトリックス樹脂の曲げ弾性率

予め40℃に加熱したエポキシ樹脂組成物 17 を厚み2mmのキャビティを有する型に注入し、この型を40℃になっている熱風オーブン中に移し、オーブンを昇温速度1.5℃/minで90℃まで昇温し、90℃で3時間保持して硬化を行った。次に、得られた試料を矩形に切り出し、JIS K7203 に準拠して、インストロン1128型試験器（インストロン社製）を用いて、熱硬化性マトリックス樹脂の室温(23℃)における曲げ弾性率を測定した。その結果、曲げ弾性率は2.9 GPaであった。

## (3) 繊維強化複合材の作成

剛体の片面型と可撓性フィルムおよび樹脂拡散媒体を用いるRTM法により繊維強化複合材を作成した。

図1は、本発明の繊維強化複合材を製造中の複合材とその製造装置の平面図、

図 2 は図 1 の複合材等の A-A 矢視の断面図である。

図において、1 は剛体片面型として用いるアルミニウム板である。2 はブリー  
ザー（通気材）として用いるガラス繊維織物、3 は強化繊維基材である炭素繊維  
織物、4 はピールプライ（剥離を容易にするための被覆材）として用いるポリエ  
5 ステルタフタ、5 は樹脂拡散媒体であるプラスチック製メッシュである。6、7  
はそれぞれ空気（樹脂含む）吸引用、マトリクス樹脂注入用のアルミニウム製チ  
ャンネルであり、図示しないマトリクス樹脂容器への接続路である A 路からはマ  
トリックス樹脂を注入でき、一方真空ポンプへの接続路である B 路へは強化繊維  
2 ～ 4 内から空気を吸引できるようになっている。なお、吸引路 B には吸引した  
10 樹脂を除去するため図示しないトラップが設けられている。また、8 は減圧時に  
外部から空気が内部に流入するのを防ぐためのシリコーンシーラント、9 は可撓  
性フィルムとして用いるナイロン製フィルム、10 と 11 はそれぞれ空気の吸引  
口とマトリクス樹脂の注入口となるポリエチレン製チューブである。

図 1 のアルミニウム板 1 として 500mm×500mm のものを用い、その表面にに離  
15 型剤（ダイキン工業製 GA-6010）をスプレーした。アルミニウム板 1 の一  
辺に、平行にガラス繊維織物 2 としてテープ状のものを置いた。炭素繊維織物 3  
として長さ 350mm 幅 350mm に切り出した炭素繊維織物（東レ製 CK62  
43C、炭素繊維品種：T700S、組織：平織、目付：300g/m<sup>2</sup>）を用  
い、この 7 枚を図 2 に示すように一辺がガラス繊維織物 2 とわずかに重なるよう  
20 に置いた。炭素繊維織物 3 よりやや大きめに切り出したポリエステルタフタ 4 で  
炭素繊維織物 3 を覆った。また、樹脂拡散媒体としてポリプロピレン製メッシュ  
5（三井石化産資製 TSX-160）を炭素繊維織物 3 が、ガラス繊維織物 2 と  
重なっていない部分を覆うように置いた。そして、空気および樹脂の吸引路とし  
てアルミニウム製チャンネル 6 をガラス繊維織物 3 上に置き、樹脂注入路として  
25 もう一つのアルミニウム製チャンネル 7 をポリプロピレン製メッシュ 5 のガラス  
繊維織物 2 と対向する辺付近に置いた。アルミニウム板 1 の周囲にシリコーンシ  
ーラント 8 を置き、全体をナイロン製フィルム 9 で覆った。そして、ガラス繊維  
織物 2 上に置いたアルミニウムチャンネル 6 の端面を覆うナイロン製フィルム 9  
に穿孔し、これにポリエチレン製チューブ 10 を挿入してチューブ 10 とフィル

ム 9 が接する部分をシリコーンシーラントで密封し、吸引口とした。さらにポリプロピレン製メッシュ 5 上に置いたアルミニウム製チャンネル 7 側にも同様にポリエチレン製チューブ 1 1 を挿入し、注入口とした。

- そして、上記図 1、2 の全体をホットプレート上に設置し、樹脂注入口側のチューブ 1 1 をエポキシ樹脂組成物の温水ジャケット付き容器に接続し、吸引口側のチューブ 1 0 をガラス製トラップとバルブを介して真空ポンプに接続し、樹脂容器と装置全体を 40℃ に加温した。図示しない真空ポンプを作動させて吸引し、型内にエポキシ樹脂組成物 1 7 を注入した。エポキシ樹脂組成物が型内を満たし、トラップに流出するエポキシ樹脂組成物に概ね気泡がみられなくなったことを目視で確認後、バルブを閉じ、注入口側と吸引口側のチューブを切断して、装置を 40℃ になっている熱風オーブン中に移した。オーブンを昇温速度 1.5℃/min で 90℃ まで昇温し、90℃ で 3 時間保持して硬化を行った。硬化終了後装置を解体して繊維強化複合材の板を取り出し、プラスチック製メッシュとポリエステルタフタを剥ぎ取った。
- 15 得られた繊維強化複合材の炭素繊維の体積含有率は 53.2% であった。

#### (4) 繊維強化複合材料中のマトリックス樹脂のガラス転移温度の測定

- また、前記の繊維強化複合材料から小片を切り出し、そのガラス転移温度を示差走査熱量計 (TA3000 型、メトラー社製) を用いて、昇温速度 40℃/min、温度範囲 30~300℃ の条件で測定した結果、92℃ であった。
- 20

#### (5) 繊維強化複合材の機械物性の測定

- ISO 527-1, 527-4 に準拠して、インストロン 1128 型試験器 (インストロン社製) を用いて上記繊維強化複合材の室温 (23℃) における引張強度測定を行った。
- 25 試験片寸法は、幅 25mm、長さ 250mm とし、試験片には GFRP 製のタブを接着した。
- 引張強度は 1160 MPa の優れたものであった。

#### (6) 繊維強化複合材の耐候性の測定

- JIS K5400-1990 に準拠して、上記繊維強化複合材 (無塗装状態) の耐候性試験

をサンシャインカーボンアーク試験機（スガ試験機（株）製）を用いて、1500時間行った。続いて、耐候性試験前後での上記繊維強化複合材の色差 $\Delta E^*ab$ を分光測色計（スガ試験機（株）製、MSC-P）を用いて、C光源、視野角2°、測定孔 $\phi$ 30mm、反射光の条件で測定した。この結果、耐候性試験前後の色差 $\Delta E^*ab$ は2.9の優れたものであった。

#### 実施例 14

本発明の繊維強化複合材料による自動車ボンネットのモデルの成形を行った。

使用した金型の概形を図3に示し、強化繊維基材や副資材の配置を図4に示す。

10 金型12は鉄製で、樹脂を注入する注入口13、樹脂を型の製品面の周囲に導くランナー14、平均表面粗さ $R_a$ が0.1 $\mu$ mである製品面15、余剰樹脂を集めるランナー16、樹脂の排出口17とを備える。

まず、金型12を離型処理した後、型の製品面15にゲルコート薄膜厚0.3mmになるよう圧送式エアガンでスプレーした。ゲルコートは室温で1日放置  
15 することで硬化させた。ゲルコートは、NR-AC0001P（日本フェロー（株）製）100重量部とカヤメックM（化薬アクソ製）1重量部を調合したものを用いた。続いて強化繊維基材19として、製品面15の形状に合わせて切り出した炭素繊維織物（東レ製CK6250E、炭素繊維品種：T300B、組織：平織、目付：190g/m<sup>2</sup>）を型の製品面15上に6枚配置した。次に、ナイロン製のピールプライ20（AIRTECK社製、Release Ply A）を製品面形状に切り出し、強化繊維基材19の上に配置した。その後、樹脂拡散媒体としてポリプロピレン製メッシュ21（三井石化産資製TSX-160）をピールプライ20の上に配置した。さらに型の周囲にシリコンシーラント18を配置し、ナイロン製のフィルム22で覆い、樹脂の排出口17から真空ポンプで吸引  
20 し、型の内部、すなわち金型製品面とナイロン製フィルムの間の空間、の圧力を0.1MPaとした。この時、型の温度は90℃に設定した。

続いて、30℃のエポキシ樹脂組成物（実施例13で用いたエポキシ樹脂17）を型内に注入した。樹脂が排出口17からでてきた時点で、注入を終了し、3時間型の温度を90℃に保持して樹脂の硬化を行った。その後型の加熱を終了し、

型の温度が約 50℃になった時点で、ナイロン製フィルム、樹脂拡散媒体、ピールプライを剥ぎ取り、自動車ボンネットの形状をした繊維強化複合材料を型から外した。

5 得られた繊維強化複合材料の意匠面、すなわち型に接していたゲルコート層を有する面、の表面粗さを測定したところ、 $R_a$ は0.7  $\mu\text{m}$ 、 $R_y$ は1.5  $\mu\text{m}$ であった。意匠面の写像鮮映性を測定したところ、NSICは45%であった。意匠面の鉛筆硬度は3Hであった。

10 得られた繊維強化複合材料から一辺5cmの正方形の試験片2枚を切り出し、サンシャインカーボンアーク試験機（スガ試験機（株）製）を用いた促進耐光性試験を1500時間、実施例13と同じ条件で行った。1枚の試験片は意匠面が露光されるように、もう1枚はその反対の面、すなわちゲルコート層をもたない面、が露光されるように試験機内に配置した。促進耐光性試験前後での意匠面の色差 $\Delta E^*_{ab}$ は3.1であり、ゲルコート層を持たない面の色差 $\Delta E^*_{ab}$ は2.8でありともに優れた耐候性を示した。

15

#### 産業上の利用の可能性

本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物、および本発明の誠意強化複合材料は、その機械特性が優れると共に、耐候性に極めて優れており、特に光照射後の色の変化が小さい。

20

## 請 求 の 範 囲

1. 下記の構成要素（Ａ）～（Ｃ）を含みかつ構成要素（Ａ）が全エポキシ樹脂の  
70～100重量％であり、構成要素（Ｂ）が全カルボン酸無水物の70～1  
5 00重量％であるエポキシ樹脂組成物。

（Ａ）芳香環およびアミン性窒素を含まず、シクロアルカン環またはシクロヘ  
キセン環を有するエポキシ樹脂

（Ｂ）芳香環を含まないカルボン酸無水物

（Ｃ）紫外線吸収剤

10

2. 芳香環またはアミン性窒素を含むエポキシ樹脂がエポキシ樹脂組成物中3重  
量％以下である請求項1のエポキシ樹脂組成物。

15

3. 構成要素（Ａ）が、1,2-エポキシシクロヘキサン環または1,2-エポキシシクロ  
ペンタン環を有する請求項1のエポキシ樹脂組成物。

4. 構成要素（Ｂ）が、シクロアルカン環またはシクロアルケン環を有するカルボ  
ン酸無水物である請求項1のエポキシ樹脂組成物。

20

5. 構成要素（Ｃ）のクロロホルム中の380nmにおける分子吸光係数が $5.0 \times 10^2$   
～ $2.0 \times 10^4$ である請求項1のエポキシ樹脂組成物。

6. 構成要素（Ｃ）が、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤である請求項1のエポ  
キシ樹脂組成物。

25

7. さらに下記構成要素（Ｄ）を含む請求項1のエポキシ樹脂組成物  
（Ｄ）イミダゾール化合物

8. さらに下記構成要素（Ｅ）を含む請求項1のエポキシ樹脂組成物。

(E) 芳香環およびアミン性窒素原子を含まないポリオール化合物。

9. 請求項 1 のエポキシ樹脂組成物を硬化して得られるエポキシ樹脂硬化物。

5 10. 強化繊維と熱硬化性マトリックス樹脂からなり、無塗装状態でサンシャインカーボンアーク灯による 1500 時間促進耐候性試験を行ったときの色差  $\Delta E$  が 4 以下である繊維強化複合材料。

10 11. 熱硬化性マトリックス樹脂が請求項 9 のエポキシ樹脂硬化物である請求項 10 の繊維強化複合材料。

12. 熱硬化性マトリックス樹脂の室温曲げ弾性率が 2.9GPa 以上である請求項 10 の繊維強化複合材料。

15 13. 熱硬化性マトリックス樹脂のガラス転移温度が 90°C 以上である請求項 10 の繊維強化複合材料。

14. 強化繊維が炭素繊維である請求項 10 の繊維強化複合材料。

20 15. 請求項 10 の繊維強化複合材料の外表面に、さらに透明性樹脂層を設けた繊維強化複合材料。

16. サンシャインカーボンアーク灯による 1500 時間促進耐候性試験を行ったときの色差  $\Delta E^*_{ab}$  が 4 以下である請求項 15 の繊維強化複合材料。

25

17. 意匠面の粗さ測定における平均粗さ  $R_a$  が 0.05 ~ 2.0  $\mu m$  であることを特徴とする請求項 15 の繊維強化複合材料。

18. 意匠面の粗さ測定における最大高さ  $R_y$  が 0.1 ~ 5.0  $\mu m$  であることを特

徴とする請求項 15 の繊維強化複合材料。

19. 意匠面の写像鮮映性の指標 NSIC が 30 ～ 80 %であることを特徴とする請求項 15 の繊維強化複合材料。

5

20. 意匠面の鉛筆硬度が F 以上であることを特徴とする請求項 15 の繊維強化複合材料。

21. 請求項 15 の繊維強化複合材料からなることを特徴とする乗り物の部材。

10

22. 請求項 10 の繊維強化複合材料からなることを特徴とするスポーツ用品の部材。

15

23. 強化繊維に請求項 1 のエポキシ樹脂組成物を含浸する工程、および強化繊維に含浸したエポキシ樹脂組成物を加熱硬化する工程からなり、請求項 1 のエポキシ樹脂組成物をその粘度が 10 ～ 1000 mPa・s となる条件で含浸させることを特徴とする繊維強化複合材料の製造方法。

20

24. 請求項 1 のエポキシ樹脂組成物を強化繊維に含浸しプリプレグとした後、積層・賦形し、エポキシ樹脂組成物を加熱硬化する繊維強化複合材料の製造方法。



図 2

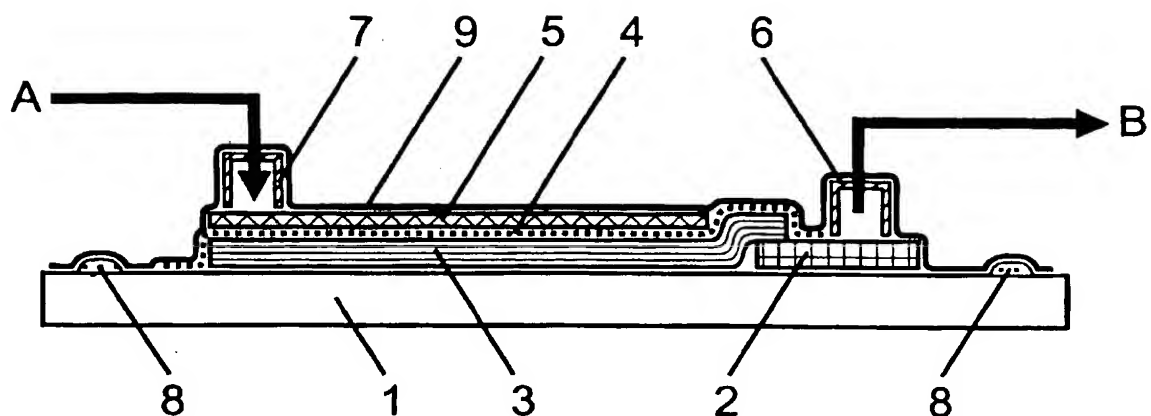


図 3

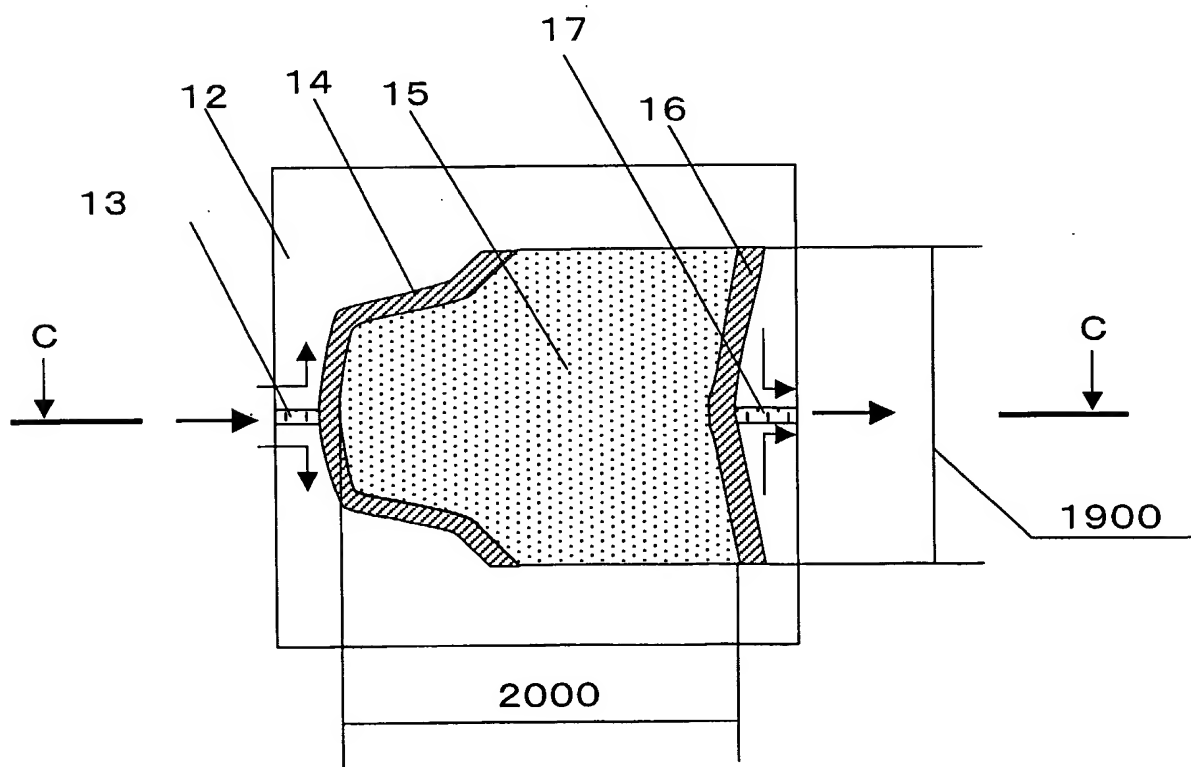
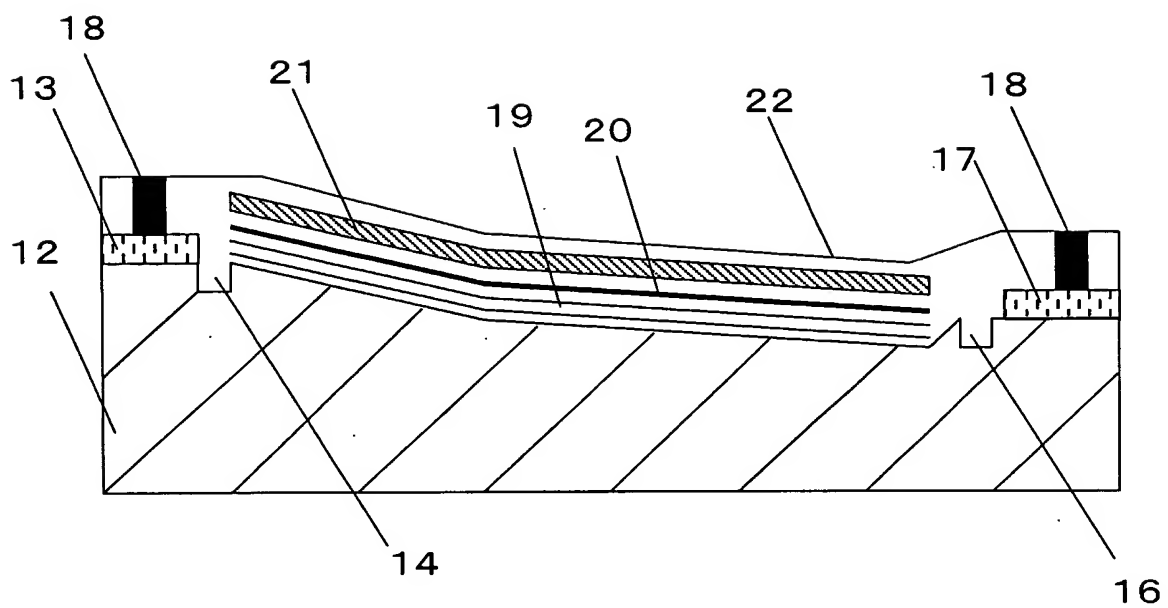


图 4



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06423

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L63/00, C08G59/24, C08G59/42, C08J5/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L63/00-10, C08G59/24, C08G59/42, C08J5/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-106607 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 20 April, 1999 (20.04.99), Claims; Par. Nos. [0002], [0017] to [0021], [0034], [0046] to [0047], [0052], [0055], [0061] (Family: none)	1-24
X	JP 11-147997 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 02 June, 1999 (02.06.99), Claims; Par. Nos. [0041], [0049], [0052], [0054] (Family: none)	1-24
A	JP 2000-143939 A (Yuka Shell Epoxy Kabushiki Kaisha), 26 May, 2000 (26.05.00), Claims (Family: none)	1-24



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
25 September, 2002 (25.09.02)Date of mailing of the international search report  
08 October, 2002 (08.10.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06423

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-336191 A (Toray Industries, Inc.), 05 December, 2000 (05.12.00), Claims (Family: none)	1-24

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C08L63/00, C08G59/24, C08G59/42, C08J5/24

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L63/00-10, C08G59/24, C08G59/42, C08J5/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-106607 A(旭化成工業株式会社)1999. 04. 20, 特許請求の範囲, [0002]段落, [0017]-[0021]段落, [0034]段落, [0046]-[0047]段落, [0052]段落, [0055]段落, [0061] 段落(ファミリーなし)	1-24
X	JP 11-147997 A(旭化成工業株式会社)1999. 06. 02, 特許請求の範囲, [0041]段落, [0049]段落, [0052]段落, [0054](ファミリーなし)	1-24
A	JP 2000-143939 A(油化シエルエポキシ株式会社)2000. 05. 26, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-24
A	JP 2000-336191 A(東レ株式会社)2000. 12. 05, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-24

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
25.09.02

国際調査報告の発送日  
08.10.02

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
小林 均



4 J 8016

電話番号 03-3581-1101 内線 3455